

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 75 34599

⑤④ Copolymères de greffage thermoplastiques et leur préparation.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.²). C 08 F 289/00.

②② Date de dépôt 13 novembre 1975, à 14 h 56 mn.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : *Demandes de brevets déposées aux Etats-Unis d'Amérique le 13 novembre 1974, n. 523.465 aux noms de Clarence Frederick Hammer, Harold King Sinclair et Howard Warner Starkweather, Jr., n. 523.466 aux noms de C.F. Hammer et H.W. Starkweather, Jr. et n. 523.468 aux noms de C.F. Hammer et H.K. Sinclair.*

④① Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 24 du 11-6-1976.

⑦① Déposant : Société dite : E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY. Constituée selon les lois de l'Etat de Delaware, USA, résidant aux Etats-Unis d'Amérique.

⑦② Invention de :

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Cabinet Casanova et Akerman.

L'invention concerne un procédé de préparation de copolymères de greffage thermoplastiques, en particulier un procédé dans lequel les copolymères greffés sont formés par chauffage d'un mélange d'un copolymère tronc ayant des
5 emplacements réactifs avec un polymère de chaîne latérale ayant un groupe amino capable de réagir avec ces emplacements. Elle comprend également les copolymères de greffage obtenus par ce procédé.

De nombreux procédés de greffage ont été décrits jusqu'ici. En général, l'expression "greffer sur" désigne
10 un procédé en deux stades par lequel un monomère polymérisable est d'abord mélangé à un polymère, puis polymérisé, par exemple par polymérisation de greffage radicalaire ou ionique, en présence du polymère. Dans le procédé ordinaire, cette
15 expression "greffer sur" désigne un procédé dans lequel le polymère de chaîne latérale est formé en présence du polymère "mort" ou préformé. Dans le procédé de greffage ordinaire, on utilise une irradiation par électrons, un traitement avec un peroxyde etc.. pour activer des emplacements sur
20 la chaîne du polymère en vue de la polymérisation ultérieure du monomère et de sa fixation sur ces emplacements.

Mais aucune technique antérieure ne suggère de greffer sur un copolymère tronc un polymère de chaîne latérale préformé ayant un groupe amino réagissant avec des empla-
25 cements du copolymère tronc pour produire un polymère thermoplastique. Un avantage du procédé de l'invention est que deux types de polymères de chaîne latérale ou davantage peuvent être greffés sur un copolymère tronc, si on le désire, par simple mélange des chaînes latérales du polymère préformé
30 au moment où s'effectue la réaction de greffage.

La présente invention a pour objet un procédé de préparation de copolymères de greffage thermoplastiques consistant à chauffer pendant environ 15 secondes à 60 minutes, en mélangeant, (1) un copolymère tronc formé d'au moins deux
35 monomères, dont l'un au moins fournit des emplacements réagissant avec les amines, ces emplacements étant choisis parmi un groupe anhydride, deux groupes carboxyles vicinaux et un groupe carboxyle adjacent à un groupe alcoxycarbonyle dont

la partie alcoxy peut avoir jusqu'à 20 atomes de carbone, et au moins l'un de ces monomères n'a pas d'emplacements réagissant avec les amines, avec (2) un ou plusieurs polymères des chaînes latérales ayant par chaîne un groupe amino actif choisi
5 parmi des amines primaires et secondaires, le reste de ce polymère des chaînes latérales étant pratiquement non-réactif avec les emplacements réactifs du copolymère tronc. Le copolymère de greffage ainsi formé est thermoplastique et non réticulé.

10 Cette invention comprend aussi un copolymère de greffage thermoplastique obtenu par le procédé ci-dessus, qui comprend un copolymère tronc et un ou plusieurs types de polymères de chaînes latérales liés au polymère tronc par des liaisons amides ou imides, ce polymère des chaînes laté-
15 rales dérivant d'un polymère à chaîne courte à environ 5 à 60 motifs et contenant un groupe amino primaire ou secondaire, habituellement à une des extrémités de la chaîne du polymère, le reste du polymère des chaînes latérales étant pratiquement non-réactif avec les emplacements réactifs avec les
20 amines du copolymère tronc. Le groupe amino du polymère des chaînes latérales se fixe au cours de l'opération de greffage sur l'emplacement actif du copolymère tronc, c'est-à-dire sur l'anhydride, sur les deux groupes carboxyles vicinaux ou sur les groupes carboxyle et alcoxycarbone vicinaux, et
25 fournit l'atome d'azote du groupe amide ou imide.

L'expression "copolymère tronc" comprend ici le produit de la polymérisation d'au moins un monomère polymérisable qui n'a pas d'emplacements réactifs avec les amines, par exemple une α -oléfine comme l'éthylène, des monomères vinyliques comme l'acétate de vinyle, le styrène, le chlorure de vinyle etc.. et au moins un monomère polymérisable qui
30 fournit des emplacements réactifs avec les amines, comme l'anhydride maléique. Cette expression couvre aussi un copolymère sur lequel est greffé un monomère fournissant les emplacements réactifs avec des amines, comme un copolymère éthylène/ α -mono-oléfine/1,4-hexadiène/anhydride maléique. Le copolymère tronc peut être, mais n'est pas obligatoirement, à
35 caractère élastomère.

L'expression "polymère des chaînes latérales"

comprend ici le produit de la polymérisation d'un monomère polymérisable contenant un groupe amino réactif par chaîne, habituellement à une des extrémités du polymère de chaînes latérales. Les autres extrémités ou groupes substituants du polymère de chaînes latérales sont pratiquement non-réactifs avec les emplacements réactifs du copolymère tronc. C'est le degré de réticulation obtenu dans chaque cas particulier qui détermine dans quelle mesure il peut y avoir plus d'un emplacement réactif par chaîne. C'est-à-dire que la quantité d'emplacements réactifs supplémentaires par chaîne doit être suffisamment faible pour que le copolymère greffé ne soit pratiquement pas réticulé.

S'appliquant aux polymères troncs, l'expression "élastomère" signifie que lorsqu'ils sont réticulés, ils sont capables de revenir rapidement et énergiquement à leurs dimensions initiales après des déformations importantes. Exempts de diluants, les polymères troncs réticulés se rétractent en une minute à moins de 1,5 fois leur longueur initiale après avoir été étirés à 18 - 29°C à deux fois leur longueur et y avoir été maintenus pendant une minute avant d'être relâchés. Cependant, ces polymères troncs sont utilisés dans l'invention à l'état non vulcanisé.

Le procédé de l'invention permet de fixer au moins un type de polymère de chaînes latérales sur les emplacements amino-réactifs du copolymère tronc, mais il peut y avoir dans le copolymère greffé deux types différents de polymères pour chaînes latérales ou davantage. L'expression "types différents de polymères de chaînes latérales" signifie au moins deux polymères de chaînes latérales tels que polycaprolactame, polylauro lactame, polyoxy-éthylène, polyoxy-propylène et d'autres polymères de chaînes latérales décrits ci-dessous lesquels, pour les besoins de l'invention, sont de structures chimiques différentes. L'expression "types différents de polymères de chaînes latérales" ne se rapporte pas à une simple différence de masse moléculaire d'un type de polymère de chaîne latérale particulier, tel que polycaprolactame etc...

Dans le copolymère greffé final, la teneur en copolymère tronc va de 25 à 95% en poids, et celle en polymère de chaînes latérales va d'environ 5 à 75% en poids.

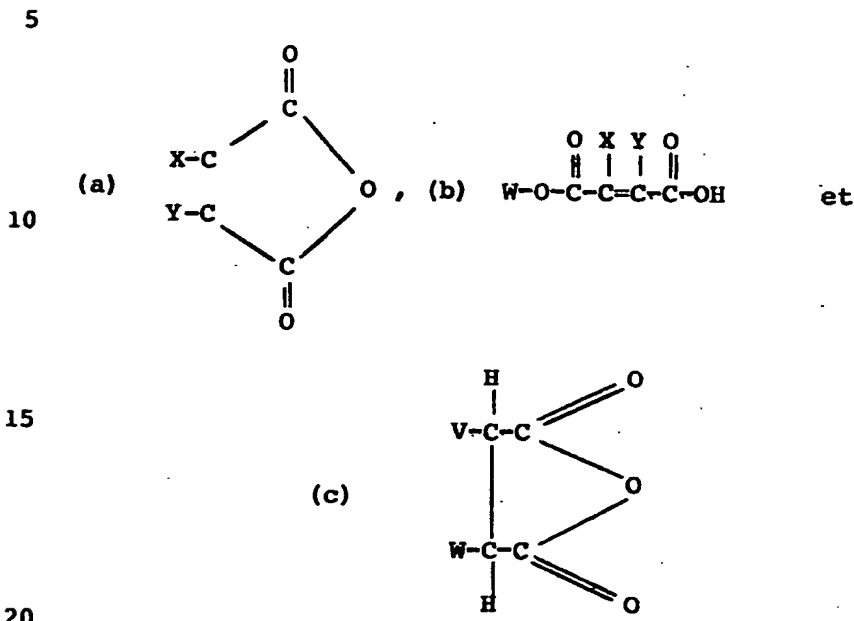
Si le copolymère tronc est de nature élastomère, et si la proportion du copolymère tronc dans le copolymère greffé final est d'environ 45 à 85% en poids, le copolymère greffé final est également élastomère, bien que ni le copolymère tronc de départ ni le copolymère greffé obtenu ne soient soumis à un traitement ultérieur tel que vulcanisation ou durcissement. Pour une teneur en copolymère tronc élastomère supérieure à 85%, les propriétés mécaniques du copolymère greffé tendent à se détériorer. Les copolymères troncs contiennent, en moyenne numérique, environ 300 à 50.000, de préférence de 500 à 5.000 atomes dans la chaîne, et un nombre d'emplacements réactifs avec les amines qui est en moyenne d'environ 1 à 200, de préférence d'1 à 50 pour 1000 atomes dans la chaîne du copolymère tronc. Il y aura en moyenne au moins un emplacement réactif par chaîne de copolymère tronc. Le polymère de chaînes latérales sera en général plus court que le copolymère tronc, sa longueur allant d'environ 25 à 1000 atomes dans la chaîne, de préférence d'environ 30 à 300 atomes dans la chaîne.

Les copolymères troncs peuvent être suffisamment stables pour résister au chauffage au cours du greffage du polymère de chaînes latérales. Ils doivent aussi être exempts de groupes hydroxyles amino primaires, et amino secondaires, qui peuvent réagir avec les emplacements de greffage réactifs avec les amines pour former des liaisons transversales thermostables provoquant une perte de la thermoplasticité désirée.

Les emplacements réactifs avec les amines des copolymères troncs sont fournis par des monomères qui sont soit copolymérisés au cours de la préparation du copolymère tronc, soit greffés sur un polymère pré-existant.

La copolymérisation d'un monomère donnant l'emplacement réactif avec les amines avec d'autres monomères est possible lorsque les autres monomères sont polymérisables par catalyse radicalaire ordinaire. Comme exemples bien connus de comonomères appropriés, on citera les α -oléfinés; les acrylates et méthacrylates d'alkyle; les diènes conjugués; d'autres diènes; le styrène, l'éther méthylique vinylique, le sulfure de méthyle et de vinyle, l'acrylonitrile, l'acétate de vinyle, le chlorure de vinyle; etc...

Des monomères polymérisables par polymérisation radicalaire pouvant être incorporés au copolymère tronc pour donner des emplacements réactifs avec les amines répondent souvent aux formules :



dans lesquelles X et Y sont choisis indépendamment parmi H, Cl, des groupes alkyles en C₁ à C₈ et le groupe phényle ; sous réserve qu'X ou Y soit H ; et W est H, un groupe alkyle en C₁ à C₁₀, phényle, naphtyle ou phényle ou naphtyle substitués, les substituants étant des groupes alkyles en C₁ à C₁₀, halogènes et alcoxy en C₁ à C₁₀ ; et V est un radical alcényle en C₂ à C₁₂ ayant une double liaison copolymérisable.

Comme composés représentatifs de la formule (a), on citera l'anhydride maléique et l'anhydride citraconique. Comme composés représentatifs de la formule (b), on citera l'acide maléique, l'acide citraconique, l'acide fumarique, l'acide mésaconique, et des monoesters des acides maléique et fumarique. Comme composés représentatifs des composés de formule (c), on citera des anhydrides alcénylsucciniques, comme l'anhydride 3-éthényl-succinique ou l'anhydride 3-isopropényl succinique. L'acide itaconique, son anhydride et ses monoesters sont également utilisables, bien que non représentés par les formules (a), (b) ou (c).

La réaction de copolymérisation pour former le

copolymère tronc, en particulier un copolymère de l'éthylène, peut s'effectuer très avantageusement dans un réacteur sous pression à une température de 90 à 250°C et sous une pression de 1600 à 2200 atm. On maintient de préférence la température de polymérisation aux environs de 145°C et la pression à 1800 - 2000 atm. En général, l'opération de polymérisation est continue, le monomère, facultativement un solvant tel que le benzène, et l'agent d'amorçage de la polymérisation étant introduits à une vitesse réglée, et le produit de la réaction étant éliminé en continu. On peut utiliser un autoclave agité tel que celui décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 2 897 183, délivré à Christl et al. Comme agents d'amorçage de la polymérisation radicalaire appropriés, on citera des peroxydes organiques, par exemple le peroxyde de lauroyle et le peroxyde de di-tert-butyle ; des peresters comme l'acétate de tert-butyle et le peroxyphthalate de tert-butyle ; et des composés azoïques, comme l'azobisisobutyronitrile.

Un copolymère tronc représentatif est un copolymère statistique ayant un indice de fluidité au fondu d'environ 0,3 à 100 g/10 mn et constitué essentiellement d'éthylène polymérisé, d'un acrylate d'alkyle choisi parmi l'acrylate de méthyle et l'acrylate d'éthyle et de 0,0025 à 0,077 mole/100 g de polymère d'un ester monoalkylique d'un acide 1,4-butène dioïque dans lequel le groupe alkyle de l'ester est en C₁ à C₆, contenant d'environ 0,64 à 0,80 mole de motifs (-CO₂-) pour 100 g de copolymère. Des copolymères de l'éthylène, de l'acrylate de méthyle et du maléate acide d'éthyle correspondant à celui ci-dessus ont des compositions telles que les suivantes :

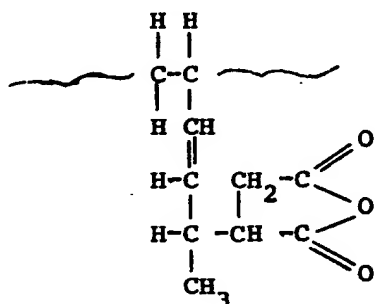
Moles %		
Ethylène	Acrylate de méthyle	Hydrogéo-maléate d'éthyle
71,2	28,7	0,1
57,8	42,1	0,1
74,4	22,0	3,6
61,4	34,4	4,2

Un autre copolymère tronçonné représentatif est un copolymère alterné dont les motifs sont essentiellement «A-B» où B représente des motifs éthylènes et A des motifs choisis parmi au moins un acrylate d'alkyle en C₁ à C₈ et un monomère servant d'emplacement de polymérisation répondant aux formules (a) ou (b) ci-dessus. La copolymérisation s'effectue en solution à une température de -10°C à environ 200°C en présence d'un agent d'amorçage radicalaire et de BF₃ sous des pressions suffisantes pour maintenir BF₃ à l'état de complexe avec l'acrylate d'alkyle (en général de 0,703 à 703 kg/cm² au manomètre).

Une classe importante de copolymères qui ne peuvent pas être préparés avec des catalyseurs radicalaires comprend les copolymères éthylène-propylène-diène (EPDM) et en particulier le caoutchouc d'EPDM. Il s'agit de copolymères de l'éthylène, d'une α-oléfine (en particulier le propylène) et d'un monomère diénique. Ces copolymères se préparent en utilisant les catalyseurs bien connus de Ziegler ou de coordination, qui sont des combinaisons de composés de métaux de transition (habituellement des composés du vanadium ou du titane tels que VOCl₃, VCl₄, le tris-acétylacétonate de vanadium et le tétrachlorure de titane) et d'agents réducteurs organométalliques de métaux des groupes I-III (tels que des chlorures et bromures d'alkylaluminium, des tétraalkyl lithium aluminiums et des trialkyl aluminiums). Le caoutchouc d'EPDM est préparé par copolymérisation de l'éthylène et du propylène avec au moins un hydrocarbure diénique non conjugué comme le 1,4-hexadiène, le 5-propényl-norbornène, le 5-éthylidène-2-norbornène, le 5-méthylène-2-norbornène, le dicyclopentadiène, comme il est décrit dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique N° 2 933 480 de Gresham et Hunt ; N° 3 000 866 de Tarney ; N° 3 093 620 de Gladding ; N° 3 093 621 de Gladding et Robinson ; N° 3 211 709 d'Adamek, Dudley et Woodhams ; et N° 3 151 173 de Nyce. Habituellement, l'une des doubles liaisons est nettement moins réactive que l'autre ; l'incorporation du diène conduit alors à un motif monomère ayant la double liaison la moins réactive dans la chaîne latérale. Après la formation du copolymère, on peut greffer sur l'EPDM des motifs monomères isolés, tels que ceux décrits ci-dessus dans les formules (a) et

(b), qui ont des emplacements réactifs avec les amines, par addition thermique aux chaînes latérales insaturées. Un copolymère tronc typique peut être représenté par la formule ci-après qui illustre le cas de l'addition d'un groupe anhy-

5 dride maléique isolé sur un copolymère éthylène/ α -mono-oléfine/1,4-hexadiène.



les lignes ondulées représentant la chaîne de polymère. Cette structure peut être obtenue en chauffant l'anhydride maléique avec le copolymère éthylène/ α -monooléfine/1,4-hexadiène.

20 Le copolymère d'hydrocarbures peut aussi comprendre de petites quantités de motifs d'un diène non conjugué diréactif comme dans le copolymère éthylène/propylène/1,4-hexadiène/2,5-norbornadiène, ainsi que dans d'autres copolymères décrits dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 819 591 de

25 Campbell et Thurn.

Le propylène est normalement choisi comme α -monooléfine pour la préparation des copolymères de l'éthylène élastomères insaturés pour chaînes latérales car il est facile à se procurer et peu coûteux. On peut aussi utiliser des α -monooléfines supérieures (en C₄ à C₁₈) telles que le 1-butène, le

30 1-hexène et le 1-dodécène. Les α -monooléfines peuvent être complètement omises et l'on obtient un copolymère éthylène/hexadiène.

L'addition-greffage de monomères réactifs avec

35 les amines décrits ci-dessus, comme l'anhydride maléique et le maléate acide d'éthyle, s'effectue commodément en chauffant un mélange du copolymère et de monomères amino-réactif dans l'intervalle d'environ 225 à 400°C, au-dessus du point de fusion du copolymère tronc et du polymère chaînes latérales. Un

procédé de ce type est décrit en détails dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 884 882 de Caywood. Des mélangeurs internes ou des extrudeuses peuvent être utilisés. L'exposition à la vapeur d'anhydride maléique doit être réduite au minimum compte tenu de sa toxicité et de son danger potentiel pour les yeux. L'anhydride maléique non modifié peut être éliminé du produit greffé par extraction aqueuse ou par dissolution dans l'hexane, qui est un non-solvant pour l'anhydride maléique.

10 Dans la préparation du copolymère tronc, l' α -oléfine et le diène peuvent être complètement supprimés, de sorte qu'on copolymérise de l'éthylène et des monomères éthyléniques à fonction alité carboxyle, les comonomères étant interconnectés au hasard par des liaisons C-C et le copolymère obtenu comprenant 70 à 99% en poids d'éthylène. Comme
15 exemples de ces copolymères troncs et de copolymères troncs apparentés, on citera l'éthylène/anhydride maléique, l'éthylène/maléate de monoalkyle inférieur (C_1 à C_4), l'éthylène/fumarate de monoalkyle inférieur (C_1 à C_4), l'éthylène/itaconate de monoalkyle inférieur (C_1 à C_4), l'acrylate d'éthyle/anhydride maléique, l'acrylate d'éthyle/fumarate monoéthyl-
20 lique, le styrène/anhydride maléique, le styrène/maléate de monoalkyle (C_1 à C_4), le styrène/itaconate de monoalkyle (C_1 à C_4), l'éther alkylifique vinylique/anhydride maléique, le chlorure de vinyle/anhydride maléique, et d'autres contenant
25 trois ou quatre constituants, comme le copolymère alterné éthylène/acrylate d'éthyle/acrylate d'allyle/anhydride maléique, le copolymère alterné éthylène/acrylate d'éthyle/diacrylate d'éthylène/anhydride maléique, le copolymère éthylène/anhydride maléique/3-méthyl butène ou l'acétate de vinyle, le
30 copolymère éthylène/monomère vinylique/maléate monoéthylrique ou fumarate monoéthylrique, le copolymère acrylate d'éthyle/acrylate de butyle/fumarate monoéthylrique, le copolymère chlorure de vinyle/acétate de vinyle/anhydride maléique, etc...

35 Les polymères de chaînes latérales liés aux emplacements réactifs peuvent être de la même espèce ou constitués des divers types de polymères énumérés ci-dessous. Comme exemples de polymères de chaînes latérales pouvant être liés aux emplacements réactifs on citera ; (1) des polymères de lac-

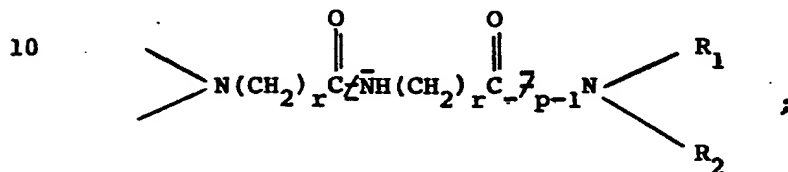
tames en C_3 à C_{12} , comme le polycaprolactame, le poly-lauro-lactame, et d'autres lactames ; (2) des copolymères de ces lactames en C_3 à C_{12} , par exemple des copolymères du caprolactame et du lauro-lactame ainsi que d'autres lactames ; (3) des polymères d'oxydes organiques en C_2 à C_{16} , comme l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène et le dioxolane ; (4) des copolymères de ces oxydes organiques en C_2 à C_{16} ; (5) des polymères du styrène ; (6) des polymères de styrènes substitués (1 à 4 atomes de carbone) ; (7) des copolymères du styrène et de styrènes substitués ; (8) des polyacrylates ; (9) des polyméthacrylates ; (10) des copolymères d'acrylates et de méthacrylates ; et (11) des polymères de lactones.

Les copolymères de greffage de l'invention peuvent être représentés par $V_k W_l X_m Y_n Z_p$ où V représente le monomère prédominant, W le monomère modificateur du copolymère tronc, X le monomère contenant les emplacements réactifs, Y le motif utilisé dans un des types de cette chaîne latérale, et Z le motif utilisé dans un autre type de cette chaîne latérale.

Le copolymère de greffage peut être préparé par une opération en 3 étapes dans laquelle (a) on forme $W_k W_l X_m$, (b) on forme Y_n et/ou Z_p , et (c) on forme le produit $V_k W_l X_m Y_n$ ou $V_k W_l X_m Y_n Z_p$ par une simple réaction en phase fondue ou en solution. Lorsque la valeur de l'indice k est supérieure à celle de l'indice l, le monomère V est considéré comme le monomère dominant. En fait, la valeur de l'indice l peut être nulle. W est considéré comme suffisamment général pour comprendre un ou plusieurs monomères modificateurs. X est le monomère qui fournit l'emplacement réactif. Y représente le monomère à partir duquel est formé le polymère de chaînes latérales, celui-ci pouvant être un copolymère ou un homopolymère. Y_n contient un groupe amino primaire ou secondaire, généralement à une de ses extrémités. Pratiquement aucune des molécules Y_n ne contient plus d'un groupe amino ou d'autres groupes pouvant réagir avec l'emplacement réactif associé au monomère, X, car la réaction à l'état fondu conduirait alors à un produit réticulé.

Dans un de ses modes de réalisation importants, le procédé peut être utilisé pour préparer des copolymères de

- greffage représentés par la formule : $V_k X_m Z_p$, dans laquelle V représente l'éthylène, l'acrylate d'éthyle, le styrène etc...; X représente un composé éthylénique fonctionnel, comme l'anhydride maléique, un maléate fumarate et itaconate de mono
- 5 (alkyle inférieur en C_1 à C_4) ; V_k et X_m sont reliés entre eux au hasard par des liaisons C-C ; Z représente une chaîne latérale de polyamide répondant à la formule :



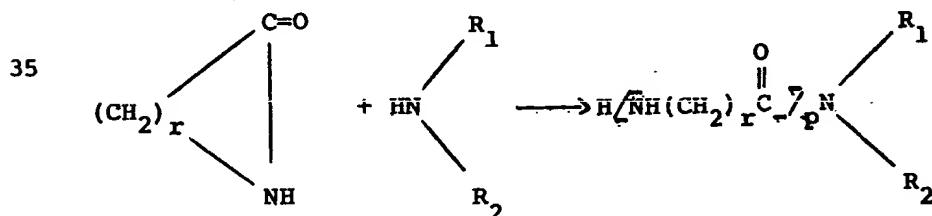
- Z_p est fixé à X par une liaison amide ou imide
- 15 R_1 est l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1 à C_{18} ; R_2 est un groupe alkyle en C_1 à C_{18} , un groupe aralkyle, par exemple benzyle ; un groupe aryle, par exemple phényle, à moins que R_1 et R_2 ne forment conjointement un cycle à 5 ou 6
- 20 mailloons ; k, m, p et r sont des entiers (bien que les données analytiques puissent fournir des valeurs fractionnaires pour k, m et p) ; le rapport k : m est dans la gamme de 4 : 1 à 200 : 1 et satisfait à cette condition supplémentaire que $V_k : X_m$ est dans la gamme de 99 : 1 à 70 : 30 ; r est
- 25 compris entre 3 et 11, il est de préférence égal à 5 ou 11 ; et p est compris entre environ 4 et environ 29, de préférence entre 5 et 9. La valeur de r définit le type de polyamide utilisé.

- Dans la formule ci-dessus, les indices k et m représentent les nombres respectifs de motifs monomères
- 30 éthyléniques, acryliques et styréniques et le nombre de motifs fournissant les emplacements actifs, par exemple l'anhydride maléique, dans le copolymère tronçonné. On constate qu'un segment polyamide au maximum est fixé à l'un quelconque des emplacements X, mais qu'il n'est pas nécessaire que tous les
- 35 emplacements X aient une chaîne latérale Y.

Lorsqu'on utilise un polyamide comme polymère de chaîne latérale, la proportion pondérale du constituant polyamide dépend de plusieurs facteurs, par exemple de la fré-

quence de fixation des chaînes latérales, du nombre de motifs par chaîne latérale et de la masse moléculaire par motif. La proportion de chaînes latérales polyamides est habituellement comprise entre 15 et 75% en poids du copolymère de greffage.

- 5 La proportion de polycaprolactame est en général dans la gamme de 20 à 75% en poids du copolymère de greffage, de préférence de 33 à 50% en poids ; les copolymères de greffage élastomères du polycaprolactame ayant les meilleures propriétés mécaniques contiennent environ 26 à 35,5% en poids du polycaprolactame. Ceux ayant la résistance en traction la plus élevée contiennent environ 33 à 47,5% en poids de polycaprolactame ; la proportion de polylauro lactame est généralement comprise entre 15 et 60% en poids, de préférence entre 15 et 35% en poids.
- 15 Les polyamides de chaînes latérales préformés proviennent de préférence de polycaprolactame ou de polylauro lactame oligomères, ou de copolymères de ces lactames. Ces polylactames oligomères ont un groupe terminal amino primaire réactif et un groupe terminal non réactif. On les prépare en
- 20 chauffant le lactame avec une amine répondant à la formule R_1NHR_2 , où R_1 et R_2 sont H, un groupe alkyle en C_1 à C_{18} , un groupe benzyle ou un groupe cycloalkyle en C_5 à C_6 . Sous réserve que R_1 et R_2 ne soient pas tous les deux H ; et R_1 et R_2 , lorsqu'ils sont pris conjointement, forment un cycle
- 25 tel qu'un alkylène en C_4 à C_5 ou un cycle contenant un hétéroatome comme le 3-oxapentylène ; dans une proportion telle que l'on obtienne un oligomère ayant un degré de polymérisation prédominant dans la gamme d'environ 5 à environ 60, de préférence de 6 à 10, mieux encore de 6 à 8. Cette réaction,
- 30 effectuée à une température comprise entre environ 250 et environ 300°C, peut être représentée comme suit sur la base des quantités théoriques :



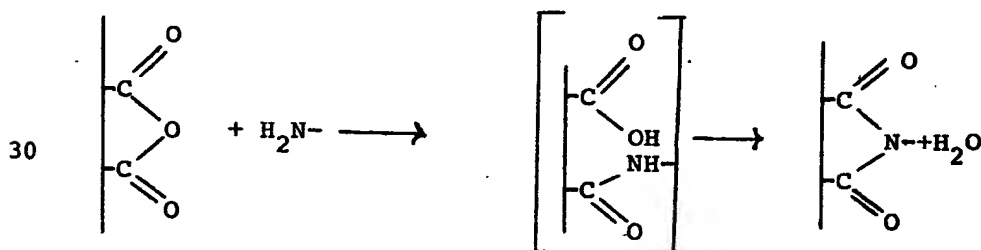
R_1 , R_2 , r et p sont tels que définis ci-dessus.

Si on le désire, on peut ajouter une faible quantité d'eau comme accélérateur de la réaction, auquel cas il se forme un groupe terminal acide carboxylique libre dans une proportion faible, correspondant à la proportion d'eau à la place du groupe terminal amido. En pratique, cette réaction peut ne pas être quantitative, car le produit peut contenir du lactame et de l'amine non modifiés, et une faible quantité d'un mélange d'oligomères ayant des degrés de polymérisation inférieurs à 5. Comme les produits de départ non modifiés et les oligomères de masse moléculaire plus faible sont très solubles, ils peuvent être éliminés par extraction par des solvants, le mélange oligomère restant étant ensuite utilisé pour préparer le copolymère de greffage. Cette faculté de régler la qualité du polymère de chaînes latérales est une caractéristique importante de l'invention. Le degré moyen de polymérisation du polylactame résiduel est déterminé par analyse par des procédés courants de titrage des groupes terminaux amino, et exprimé en équivalents par unité de poids de l'échantillon.

Les copolymères de greffage peuvent se préparer de diverses façons. Les modes de préparation commodes décrits dans ce mémoire sont désignés sous les noms de (1) voie anhydride, utilisée avec l'éthylène/anhydride maléique et d'autres copolymères troncs contenant des anhydrides, et (2) voie acide-acide ou acide-esters vicinaux, pour les copolymères troncs ayant respectivement un diacide ou un monoester de substituants acides dicarboxyliques vicinaux, respectivement.

La voie anhydride, qui est la préférée, consiste simplement à chauffer ensemble, en mélangeant, le copolymère tronc portant des groupes anhydrides carboxyliques, de préférence anhydrides maléiques, et l'oligomère aminé à l'état fondu, à une température dans la gamme de 75 à 250°C, de préférence d'environ 225°C, ou en solution à une température de 75 à 100°C, ou davantage. La température de chauffage est supérieure au point de fusion du copolymère tronc et du polymère réactif. La durée de réaction, qui dépend de la température et de la vitesse de mélange, peut varier d'environ 15 se-

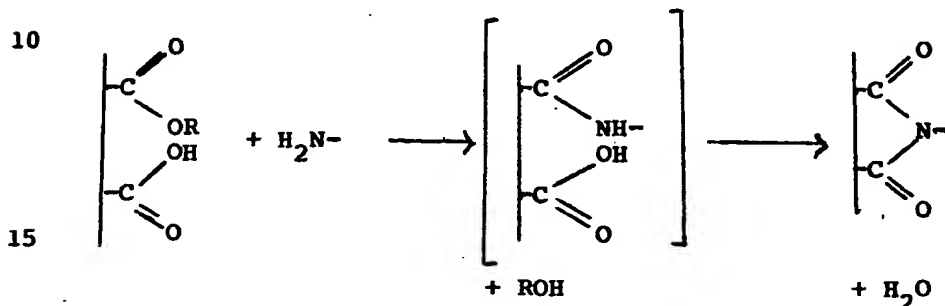
condes à 60 minutes à l'état fondu, de préférence de 1 à 10 minutes, et de 15 secondes à 5 heures en solution, de préférence de 1 à 10 minutes. La réaction à l'état fondu, qui est un mode opératoire particulièrement préféré, peut s'effectuer commodément sur un malaxeur à cylindres, dans une extrudeuse ou dans des mélangeurs internes à cylindres présentant des circonvolutions, dans des mélangeurs à pales sigma etc... en travaillant à une température donnant une durée de réaction courte, et avec un nombre de passages suffisant pour assurer une réaction complète. L'achèvement de la réaction peut être apprécié par l'aspect du produit, par une bonne clarté à l'état fondu indiquant une réaction pratiquement complète. Avec un malaxeur à cylindres comme réacteur, le copolymère formant le squelette et l'oligomère peuvent être prémélangés ou mélangés au cours de la réaction sur le malaxeur ; et il peut être souhaitable d'incorporer des agents stabilisants tels que des inhibiteurs ou des antioxydants ou d'effectuer l'opération dans une atmosphère protectrice telle qu'une atmosphère d'azote. Avec une extrudeuse comme réacteur, il est souhaitable d'effectuer un prémélange. Compte tenu des résultats de l'analyse des produits aux infra-rouges, on pense que la réaction thermique s'effectue avec formation initiale d'acides amiques et se poursuit jusqu'à formation finale de liaisons amides ou imides entre le copolymère formant le squelette et le polymère formant les chaînes latérales, par exemple :



La quantité d'oligomère utilisée peut aller d'une quantité inférieure à la stoechiométrie, à une quantité stoechiométrique, suivant le degré désiré de substitution de chaînes latérales sur le copolymère de greffage.

La voie acide-ester vicinaux présente d'une manière générale les mêmes caractéristiques de mise en oeuvre que la voie anhydride, c'est-à-dire que la réaction peut s'ef-

fectuer en solution ou à l'état fondu pendant des durées analogues à celles de la voie anhydride décrite ci-dessus. On pense que le copolymère de greffage est obtenu par fixation de la chaîne latérale polyamide oligomère au copolymère formant le squelette par des liaisons imides (avec élimination d'alcool) que l'on peut obtenir avec formation intermédiaire d'acides amiques, par exemple :



ou par transformation préalable des acide-esters vicinaux par perte d'alcool en un anhydride, et réaction de ce dernier avec l'amino oligomère comme il a été décrit ci-dessus. La description qui précède de la voie anhydride en tant qu'utilisant un malaxeur à cylindres ou une extrudeuse s'applique également à la voie acide-ester vicinaux effectuée de la même manière.

La réaction du groupe amino avec l'anhydride est rapide, de sorte que la vitesse de réaction effective de polymères contenant ces groupes est limitée par d'autres facteurs tels que la vitesse de mélange. Lorsque deux polymères sont dissous séparément dans des solvants et que les deux solutions sont versées l'une dans l'autre, on obtient rapidement un mélange intime. La réaction en solution peut être achevée en environ 1 minute ou moins à environ 100°C. La température de la solution augmentant, la réaction peut être achevée en moins d'1 minute, par exemple en 15 secondes.

Lorsque les deux polymères sont mélangés à l'état fondu, ils sont généralement incompatibles avant que la réaction ne se produise. On a un mélange de deux liquides incompatibles, et la réaction se produit essentiellement à l'interface. Au fur et à mesure que la réaction progresse, le mé-

lange fondu devient une phase unique et la réaction va très rapidement jusqu'à son terme, même à des températures de la masse fondue aussi basses qu'environ 100°C. Des mélanges de copolymères squelettes carboxyliques et des amino polyamides oligomères présentent un trouble caractéristique à l'état fondu avant la fin de la réaction de greffage. Contrairement aux polymères de greffage, les mélanges peuvent être séparés par extraction par des solvants appropriés, en copolymères squelettes et oligomères de lactames.

- 10 Les copolymères de greffage sont identifiés par la réaction chimique de l'emplacement réactif du copolymère tronc avec le groupe amino réactif du copolymère de chaînes latérales. Ceci peut être établi en montrant que le copolymère tronc a réagi pour former quelque autre entité chimique. Dans
15 le cas particulier du groupe anhydride, la réaction peut être établie par des méthodes analytiques connues.

- Par exemple, les progrès du greffage peuvent être suivis par spectroscopie infra-rouge. Lorsque le polymère tronc de départ contient des emplacements actifs anhydrides
20 cycliques à 5 maillons, la disparition de l'une ou l'autre des deux bandes d'absorption caractéristiques à 5,4 microns ou à 5,6 microns indique que le greffage s'effectue. La proportion des groupes anhydrides dans le polymère tronc de départ peut être déterminée en formant une pellicule de polymère d'épais-
25 seur connue et en examinant le spectre infra-rouge de cette pellicule. On a trouvé expérimentalement que 11 unités d'absorption par mm à 5,4 microns ou 87 unités d'absorption par mm à 5,6 microns correspondent à 10% en poids d'anhydride. Les unités d'absorption se lisent directement sur les spectres
30 infra-rouges.

- De même, lorsque le copolymère tronc de départ contient des groupes carboxyles et alcoxy carbonyles vicinaux, la bande d'absorption infra-rouge caractéristique est à 5,9 microns. En supposant que les groupes carboxyle et alcoxy carbonyle
35 vicinaux proviennent d'un maléate acide d'éthyle, l'absorption caractéristique sera de 43 unités d'absorption par mm, pour chaque 10% de maléate présents. Ces techniques analytiques ne seraient pas praticables dans le cas d'un copolymère de départ contenant des groupes carboxyles vicinaux. Mais la concentration

des groupes carboxyles peut se déterminer facilement par simple titrage.

Le copolymère de greffage peut être caractérisé par plusieurs techniques, qui indiquent la présence de chaînes latérales polyamides, le degré de polymérisation des chaînes latérales de polyamides, et l'identité chimique du polyamide, pour n'en citer que quelques unes. Certaines caractéristiques physiques sont souvent utiles pour montrer que l'on a obtenu un copolymère de greffage.

La présence de polyamide est mise en évidence par absorption à 6,0 microns (carbonyle d'amide). D'autres longueurs d'ondes utilisables sont 6,4 microns (flexion de -NH) et 3,0 microns (étirement de -NH). La proportion de polyamide est déterminée par un dosage d'azote selon Kjeldahl.

Le polyamide peut être identifié chimiquement par chauffage d'un échantillon d'un copolymère de greffage avec un acide minéral, comme les acides sulfurique ou chlorhydrique, à environ 200°C ou davantage. Dans ces conditions, la chaîne du polyamide se dégrade en le lactame de départ. Comme l' ϵ -caprolactame et l' ω -caprolactame sont volatils, on peut les isoler par toute technique convenable d'analyse qualitative.

La mesure directe de l'efficacité du greffage par extraction de polyamide non lié est difficile, car la plupart des solvants des polyamides attaquent aussi les copolymères de greffage et la plupart des copolymères troncs. Le titrage de la fonctionnalité réactive du copolymère de greffage ne donne guère plus qu'une estimation grossière de l'efficacité du greffage.

La détermination de l'augmentation de masse moléculaire consécutive au greffage est une technique commode. En général, on soumet des solutions de copolymère de greffage à 0,5% dans le m-crésol à 100°C à une chromatographie par perméation de gel sur des colonnes garnies de polystyrène poreux.

Une bonne indication que le greffage s'est effectué est le module de torsion du produit, en particulier à 100-150°C. Alors que le copolymère greffé par des polyamides a un module assez élevé (par exemple 10^7 à 10^8 dynes/cm²), le produit non greffé s'écoule dans ce domaine de températures.

Les copolymères de greffage sont identifiés en tant que tels plutôt que comme de simples mélanges des copolymères troncs et de polymères du type chaîne latérale par divers essais, parmi lesquels la clarté de la masse fondue, les propriétés de solubilité et dans certains cas, la conservation de leur module d'élasticité aux températures élevées. Les mélanges de deux polymères ou d'un polymère et d'un oligomère ne sont généralement pas compatibles. Les mélanges fondus se composent en général de deux phases non miscibles. Ces systèmes à deux phases sont troubles du fait de la différence d'indice de réfraction entre les deux types de polymères. Lorsque ces systèmes, d'opaques ou troubles, se transforment en un produit clair, il y a de fortes présomptions pour qu'il se soit formé un polymère greffé. Le même essai optique peut s'appliquer à des échantillons sous forme de pellicule à l'état solide à la température ambiante. Une autre méthode bien connue pour distinguer entre un mélange et un greffage repose sur les différences de solubilité des types de polymères entrant en jeu. Une troisième méthode est basée sur la conservation de certaines propriétés physiques à température élevée. Pour ces types de polymères, le mélange tend à perdre sa rigidité et à s'écouler lorsque la température augmente ; certains copolymères greffés conservent mieux leur rigidité et présentent un fluage plus faible lorsque la température augmente.

En ce qui concerne les greffages de polyamides, connaissant le degré de polymérisation moyen (DP) de chacun des polymères de chaînes latérales de départ, il est possible de porter le DP en fonction du point de fusion correspondant au pic de chacun des polymères de greffage obtenus déterminé avec un calorimètre différentiel à variation de température continue (C.D.). On a observé que le point de fusion correspondant au pic augmente lorsque le DP des chaînes latérales augmente. Une telle courbe peut servir de courbe de calibrage dans la détermination du DP des greffons des copolymères de l'invention.

Les copolymères greffés de polyamides doivent être conditionnés en vue de l'essai par chauffage préalable à 250°C, puis refroidissement à 10°C par minute jusqu'à 50°C. Au cours de l'essai, l'échantillon est chauffé à la vitesse de

10°C par minute.

Les techniques de C.D. sont discutées dans l'ouvrage Thermoanalytical Methods of Investigation, de P.D. Garn, Acad. Press, New York, 1965.

5 Une autre technique commode et quelque peu apparentée à la précédente pour relier le DP de la chaîne latérale des polymères de greffage à leur point de fusion est l'analyse thermique différentielle (ATD). L'échantillon doit aussi être préconditionné, et on le chauffe pendant l'essai à 20°C
10 par minute. Les détails de la technique d'ATD sont donnés dans l'ouvrage " Differential Thermal Analysis" de R.C. MacKenzie, Acad. Press, New York, 1970, en particulier au chapitre 23, dû à C.B. Murphy, qui traite des polymères, Vol I, p. 643 - 671.

On notera que les techniques d'identification
15 décrites ci-dessus, reposant sur la détermination du point de fusion du polymère, la CD ou l'ATD, ne peuvent être utilisées qu'avec des polymères ayant un fort degré de cristallinité. Avec un copolymère tronc élastomère présentant une faible cristallinité, seules les chaînes latérales cristallines, en
20 particulier les chaînes latérales de polyamides, auront des points de fusion bien définis qui seront enregistrés. Lorsque les copolymères troncs ont une cristallinité assez élevée, par exemple lorsqu'ils contiennent une forte proportion d'éthylène, leur cristallinité peut être suffisante pour donner un
25 pic de point de fusion net. Mais celui-ci est très au-dessous du domaine de température intéressant et n'interférera pas avec la détermination. Lorsque deux chaînes latérales cristallisées ou davantage sont présentes, telles qu'un polycaprolactame et un polylauro lactame, on aura un nombre correspondant de
30 pics de point de fusion sur les courbes de CD ou d'ATD. Les copolymères greffés de polyamides ont un copolymère tronc cristallisé et présentent un point de fusion en ATD correspondant à 80 - 115°C. L'autre point de fusion est d'au moins 165°C lorsqu'on a seulement des chaînes latérales de polycaprolactame, et d'au moins 150°C lorsqu'on a seulement des chaînes
35 latérales de polylauro lactame.

Le module de flexion est une autre propriété permettant de différencier les copolymères de greffage plastiques décrits dans le présent mémoire des copolymères de greff-

fage élastomères. Les facteurs qui affectent le module de flexion comprennent non seulement la différence des constituants et la quantité de chaque constituant présente, mais aussi la longueur des polymères de chaînes latérales. En dessous d'un module de flexion d'environ $1968,6 \text{ kg/cm}^2$ à la température ambiante, les copolymères de greffage sont élastomères, tandis qu'au-dessus de cette valeur, les copolymères de greffage sont plastiques. La ligne de démarcation entre les modules de flexion correspondant aux copolymères plastiques et élastomères n'est cependant pas tranchée, surtout lorsque la teneur en polyamide se rapproche de 50% en poids. Pour des concentrations en polyamides plus faibles, par exemple de 25% ou moins, le module de flexion des copolymères de greffage élastomères est très inférieur à $1968,6 \text{ kg/cm}^2$. Les copolymères troncs des copolymères de greffage plastiques de l'invention, lorsqu'ils sont étirés à froid à des températures inférieures à leurs points de fusion d'état cristallisé et maintenus étirés pendant une minute avant d'être relâchés, s'orientent, et ne récupèrent pas de façon appréciable de la déformation pendant une durée d'une minute. Les copolymères troncs élastomères, par contre, se rétractent en une minute à moins de 1,5 fois leur longueur initiale après avoir été étirés à 18-29°C à deux fois leur longueur et maintenus étirés pendant une minute avant d'être relâchés.

Le procédé de l'invention permet de régler le type et la longueur de la chaîne latérale de polymère greffée sur le copolymère tronc. Pour le type particulier de copolymère tronc utilisé, on peut déterminer la fréquence moyenne des emplacements de greffage réactifs possibles par la proportion de molécules monomères fournissant les emplacements réactifs qui sont polymérisées dans le copolymère tronc. Comme les chaînes latérales polymères sont préformées avant de réagir avec des emplacements réactifs du copolymère tronc, on peut préparer facilement n'importe quel copolymère de greffage désiré. Ainsi, on peut préparer une chaîne latérale polymère ayant une répartition des masses moléculaires soit étroite, soit large. Les chaînes latérales polymères diversement réparties peuvent être préparées en plusieurs fois, puis greffées en plusieurs fois. Le procédé permet de greffer deux types dif-

férents de chaînes latérales polymères ou davantage. Le copolymère de greffage thermoplastique obtenu n'est pratiquement pas contaminé par du polymère de chaînes latérales non greffé, ce qui peut constituer un problème majeur dans la polymérisation greffage radicalaire ordinaire.

- Pour obtenir une amélioration des propriétés de résistance à haute température, il peut être souhaitable d'avoir des polymères de chaînes latérales de longueur suffisante pour que ces chaînes latérales puissent cristalliser.
- 10 Pour obtenir de bonnes propriétés antistatiques, on peut avoir besoin d'un certain type de chaîne latérale, mais il peut aussi être important de maintenir sa longueur en dessous de celle qui provoquerait un degré de cristallisation instable à la température ambiante. Tel est le cas avec les chaînes
- 15 latérales de polyoxyéthylène. Lorsque les chaînes latérales de ce polymère contiennent plus d'environ 80 atomes dans la chaîne, les chaînes latérales cristallisent à la température ambiante et perdent leurs bonnes propriétés antistatiques.

- On peut conférer aux copolymères de greffage des
- 20 propriétés physiques déterminées qui les rendent utilisables dans des articles tels que des pellicules et tubes élastomères et souples. Les produits greffés peuvent présenter une conservation caractéristique du module à température élevée, qui prolonge les possibilités d'utilisation des pellicules et
- 25 tubes à des températures provoquant la mise hors service d'articles préparés par simple mélange de polyéthylène et de polyamides. On peut également obtenir une intéressante solidité (résistance au choc) à basse température. Pour certaines utilisations, comme les tubes destinés à des applications auto-
- 30 mobiles, la résistance au chlorure de zinc est très souhaitable. On a trouvé que des copolymères de greffage ayant des chaînes latérales caprolactames étaient particulièrement résistants au chlorure de zinc. Une autre propriété inattendue, d'un intérêt considérable, est l'absorption d'eau réduite que pré-
- 35 sentent les copolymères de greffage par rapport à des produits tels que l'homopolycaprolactame (nylon 6) ou des mélanges de nylon 6 et de polyéthylène. Les copolymères de greffage élastomères de l'invention peuvent être utilisés pour l'enduction de fils métalliques, pour des tuyaux, des courroies, des bottes

moulées, des dispositifs d'étanchéité et des joints ; on peut les transformer en pneumatiques basse pression, pour faibles vitesses destinés à des applications tous terrains ; et on peut les filer à l'état fondu pour obtenir des fibres élastiques.

Les copolymères de greffage peuvent être transformés en divers articles façonnés. Des copolymères ayant reçu un greffage particulier tels que ceux contenant des polyoxyéthylènes comme chaîne latérale peuvent être incorporés dans un polyhydrocarbure, comme le polypropylène, et conférer à la fibre de polypropylène un pouvoir antistatique élevé. Les copolymères de greffage de l'éthylène peuvent être mélangés à des résines thermoplastiques de masse moléculaire relativement basse en donnant un adhésif hot-melt. On a trouvé que l'adhésif présentait une résistance à la mise hors service à température élevée plus forte que celle des adhésifs à base de copolymères de l'éthylène non greffés. En greffant une chaîne latérale polyméthacrylate de méthyle sur des copolymères caoutchouteux tels que des copolymères éthylène/acétate de vinyle, on obtient un modificateur des propriétés de choc des matrices de chlorure de polyvinyle rigide.

Les modes opératoires et exemples ci-après, dans lesquels les parties et pourcentages sont en poids, sont donnés à titre d'illustration de l'invention. Les températures sont en degrés centigrades, sauf indications contraires.

Pour la détermination des propriétés physiques et/ou chimiques des copolymères de départ, on a opéré comme suit :

(a) la viscosité inhérente, en décilitres par gramme, a été mesurée à 30°C, sur une solution de 0,1 g de polymère dans 100 ml de chloroforme.

(b) l'équivalent de neutralisation a été déterminé par titrage acido-basique avec de l'hydroxyde de sodium aqueux titré, l'anhydride étant titré sous forme de diacide.

(c) la plasticité Wallace à 100°C a été déterminée par le mode opératoire ci-après :

La plasticité Wallace est une mesure du degré

de fluage ou de déformation sous charge des matériaux élastomères non vulcanisés. L'échantillon à essayer est transformé en feuille et découpé en granulés d'une épaisseur comprise entre 3,18 et 7,6 mm. L'essai s'effectue sur un plastimètre
5 Wallace fabriqué par H.W. Wallace and Co., Ltd, à Londres. On commence par comprimer le granulé d'essai à une épaisseur d'exactement un millimètre et par le chauffer à 100°C, ceci pendant une période de 15 secondes. Puis on lui applique une charge de 10 kg pendant exactement 15 secondes à 100°C. L'épais-
10 seur finale de l'échantillon exprimée en unités de 0,01 mm, constitue la lecture de la plasticité.

(d) l'indice de fluidité au fondu a été mesuré à 190°C sous une charge de 2160 g, selon la méthode ASTM D 1238-73, Condition E (ou Condition A, puis transformé en
15 une valeur équivalente pour la Condition E).

Le degré de polymérisation (DP) ou masse moléculaire des polyamides 6 de départ se détermine aisément par dosage des groupes terminaux. Les groupes terminaux amino sont
20 dosés par titrage par un acide fort, soit en présence d'un indicateur soit par une méthode potentiométrique ou conductimétrique. Les groupes terminaux acides se déterminent par titrage par une base forte. Ces techniques sont discutées dans l'ouvrage "Nylon Plastics", de M.I. Kohan, p. 38 et 105,
25 (Ed. John Wiley and Sons, New-York, 1973), et dans l'Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 10, p 542 et 543, (John Wiley and Sons, New-York, 1969).

Le taux d'allongement à la rupture, la résistance à la traction à la limite élastique, l'allongement limite et la résistance limite en kg/cm^2 sont mesurés par l'essai normalisé
30 ASTM D-638-72. Le module de flexion est mesuré suivant la norme ASTM D-790-71. Les échantillons sont moulés par compression à une température de 190 à 220°C dans une presse de laboratoire ou moulés par injection sous forme de barreaux de
35 127 x 12,7 x 3,2 mm. Les barreaux sont conditionnés à la température ambiante pendant 16 à 24 heures avant l'essai. L'essai est effectué avec un écartement de 50,8 mm à la vitesse de traction de 1,27 mm/mn. Le module obtenu par la tangente ou "module tangente" d'élasticité (module de flexion) se calcule d'après l'équation indiquée dans le mode opératoire ASTM. La

valeur obtenue exprime le module de flexion, en kg/cm^2 .

L'essai de résistance au choc (Izod) a été effectué suivant la norme ASTM D-256-73. Les échantillons sont moulés par injection à 285°C sous forme de barreaux de $127 \times 12,7 \times 3,2$ mm

- 5 dans lesquels on usine des entailles, et découpés aux longueurs indiquées dans la norme ASTM D-256-73. On conditionne les échantillons à la température ambiante pendant 16 à 24 h, après découpage et entaillage, avant l'essai. On essaye cinq barreaux de chacun des échantillons et on exprime la résistance au choc Izod en kg.cm/cm d'entaille.
- 10

Préparation des copolymères troncs (modes opératoires A à U)

A. Préparation d'un copolymère éthylène/acrylate de méthyle/maléate de monoéthyle.

- 15 On prépare un polymère ternaire contenant 46,4% d'éthylène, 50% d'acrylate de méthyle et 3,6% en poids de maléate monoéthylique et présentant un indice de fluidité au fondu de 3,6 g/10 mm dans un autoclave agité de 0,72 l.

- On met séparément sous une pression d'environ 422 kg/cm^2 un mélange d'acrylate de méthyle, de maléate monoéthylique et de benzène (rapport pondéral 68,28/2,46/29,26) ; l'éthylène est mis séparément sous une pression d'environ 422 kg/cm^2 . On réunit des courants séparés de ce mélange (0,91 kg/h) et d'éthylène (6,35 kg/h) et on les amène sous une pression de 1900 kg/cm^2 . Le courant d'alimentation obtenu pénètre alors dans l'autoclave. On introduit en même temps une solution de catalyseur, préparée en ajoutant 50 ml de peroxyvalate de tert-butyle à 4,5 kg de benzène à une vitesse de 0,00204 kg/h pour maintenir la température à 170°C . L'effluent sortant de l'autoclave passe par une soupape d'évacuation dans une chambre sous la pression atmosphérique où la plus grande partie des monomères et du solvant résiduel s'évapore instantanément. Le polymère ternaire éthylène/acrylate de méthyle/maléate monoéthylique ainsi isolé est débarrassé de la faible quantité de matières volatiles résiduelles par chauffage pendant 16 heures à 80°C dans un courant d'azote. Le titrage acido-basique indique la présence de 0,25 meq de groupes acides par gramme de polymère ternaire. Ceci correspond à 3,6% en poids d'ester monoéthylique de l'acide maléique.
- 20
- 25
- 30
- 35

B. Préparation du copolymère éthylène/acétate de vinyle/anhydride maléique.

On prépare un polymère ternaire contenant en
 5 poids 60,3% d'éthylène, 38% d'acétate de vinyle et 1,7% d'anhydride maléique, et présentant un indice de fluidité au fondu de 220 g/10 mm à la vitesse de 0,68 kg/h dans un autoclave de 0,72 l agité, continu, suivant le mode opératoire ci-après : on mélange les monomères, on les amène sous une pression de
 10 1900 kg/cm² et on les introduit avec les débits suivants :

Ethylène	4,54 kg/h
Acétate de vinyle	2,29 kg/h
Anhydride maléique	0,015 kg/h

On introduit simultanément une solution d'azo
 15 bis (isobutyronitrile) dans du benzène à une vitesse suffisante pour maintenir la température du réacteur à 170°C (environ 0,587 g/h), correspondant à 0,86 kg de catalyseur pour 1000 kg de terpolymère). Le courant d'alimentation total en
 20 benzène a une débit de 1,04 kg/h. On isole le polymère ternaire formé suivant un mode opératoire semblable à celui décrit dans le mode opératoire A. Le pourcentage pondéral d'anhydride maléique est de 1,7.

25 C. Préparation du copolymère éthylène/acétate de vinyle/anhydride maléique.

On prépare un polymère ternaire contenant 65,6% d'éthylène, 32% d'acétate de vinyle et 2,4% d'anhydride maléique et présentant un indice de fluidité au fondu de 125 g/10 mm
 30 à la vitesse de 0,63 kg/h dans un autoclave de 0,72 l agité, continu, par le mode opératoire suivant : On mélange les monomères, on les amène sous une pression de 1900 kg/cm², avec les débits d'alimentation suivants :

Ethylène	4,54 kg/h
Acétate de vinyle	1,80 kg/h
Anhydride maléique	0,0258 kg/h

On introduit en même temps dans le réacteur une solution d'azo bis(isobutyronitrile) dans du benzène à une vitesse suffisante pour maintenir la température du réacteur à

170°C (environ 1,00 g/h correspondant à 1,58 kg/1000 kg de terpolymère). La vitesse d'alimentation totale en benzène est de 0,67 kg/h. On isole le polymère ternaire produit par un mode opératoire semblable à celui décrit dans le mode opératoire A. Le titrage acido-basique par l'hydroxyde de sodium aqueux titré indique que le polymère ternaire contient par gramme 0,49 meq. de diacide provenant des groupes anhydrides. Le pourcentage pondéral de l'anhydride maléique est de 2,4.

- 10 D₍₁₎. Préparation d'un polymère quaternaire éthylène/acrylate d'éthyle/acrylate d'allyle/anhydride maléique.
-

On introduit dans un autoclave agité de 7,57 l, sous azote, 4000 ml de chlorure de méthylène, 400 g d'acrylate d'éthyle, 20 g d'anhydride maléique, 1,2 g d'acrylate d'allyle, et 1,0 g d'azo bis (isobutyronitrile). On ferme ensuite hermétiquement l'autoclave, on y introduit 300 g de trifluorure de bore et on le met sous une pression d'éthylène de 21 kg/cm². On poursuit la copolymérisation à 25°C jusqu'à ce que la mesure de pression montre que la fixation d'éthylène a cessé (au bout d'environ 2 heures). On arrête brusquement la réaction par addition d'un litre d'éther diéthylique. On élimine les matières volatiles par entraînement à la vapeur dans une hotte bien ventilée. On dissout dans l'acétone le polymère ternaire ainsi obtenu, on le précipite dans l'eau dans un mélangeur et on le sèche à l'étuve. Rendement : 415 g.

Ce produit contient environ 50 moles % de motifs éthylène et est légèrement ramifié du fait de l'utilisation de l'acrylate d'allyle biréactif. La chaîne du polymère se compose principalement de motifs -(E)-(B)-, où E est l'éthylène et B est choisi au hasard parmi l'acrylate d'éthyle, l'acrylate d'allyle et l'anhydride maléique (2,5% en poids).

- 35 D₍₂₎. Préparation d'un polymère quaternaire éthylène/acrylate d'éthyle/diacrylate d'éthylène/anhydride maléique.
-

On répète le mode opératoire D₍₁₎ ci-dessus, excepté qu'on utilise 1,2 g de diacrylate d'éthylène à la place de l'acrylate d'allyle. Rendement : 479 g. Le polymère quater-

naire ramifié obtenu contient environ 50 moles % de motifs éthylènes. La chaîne du polymère se compose principalement de motifs -(E)-(B')-, où E est l'éthylène et B' est choisi au hasard parmi l'acrylate d'éthyle, le diacrylate d'éthylène, et l'anhydride maléique (3,8% en poids).

D₍₃₎. Préparation du polymère quaternaire éthylène/acrylate d'éthyle/diacrylate d'éthylène/anhydride maléique.

On répète le mode opératoire D₍₁₎ ci-dessus, excepté qu'on utilise 0,75 g de diacrylate d'éthylène à la place de l'acrylate d'allyle, et qu'on porte la quantité d'anhydride maléique à 30 g. Rendement : 417 g. Le polymère quaternaire ramifié contient environ 50 moles % de motifs éthylène, les motifs étant dans l'ordre -(E)-(B')-, comme en D₍₂₎. Le pourcentage pondéral d'anhydride maléique est de 3,9.

D₍₄₎. Mélange de copolymères alternants ramifiés.

On mélange sur un malaxeur à cylindres pour caoutchouc les copolymères ramifiés préparés par les modes opératoires D₍₁₎, D₍₂₎ et D₍₃₎. Le tableau I donne les propriétés du mélange et de ses constituants.

TABLEAU I

Copolymère	Parties dans le mélange	Viscosité inhérente (a)	Plasticité Wallace	Equivalents de neutralisation meq/g
(1)	397	1,91	16,8	0,52
(2)	479	1,33	15	0,77
(3)	417	1,21	15	0,80
mélange (4)	-	1,75	14	0,70 ^(b)

(a) décilitres/g ; mesurée à 30°C sur une solution de 0,1 g de copolymère dans 100 ml de chloroforme.

(b) titrage acido-basique avec une solution titrée d'hydroxyde de sodium, l'anhydride étant titré sous forme de diacide. Teneur en anhydride maléique : 3,4% en poids.

E. Préparation d'un polymère quaternaire éthylène/
acrylate d'éthyle/acrylate d'allyle/anhydride
maléique.

5 On répète le mode opératoire de D₍₁₎, excepté
que la pression de l'éthylène est de 42,2 kg/cm². Rendement :
233 g. Le polymère quaternaire a une viscosité inhérente de
2,37 décilitres/g, une plasticité Wallace de 24,4 et un équi-
valent de neutralisation de 0,49 meq./g. Teneur en anhydride
10 maléique : 2,4% en poids.

F₍₁₎, (2). Préparation de polymères quaternaires
éthylène/acrylate d'éthyle/acrylate
d'allyle/anhydride maléique.

15 On répète deux fois le mode opératoire de la
partie D₍₁₎, excepté que la quantité d'anhydride maléique
est réduite à chaque fois à 10 g. Rendements : 481 g et
497 g. La teneur en anhydride maléique dans F₍₁₎ est de 1,8%
en poids, et de 2,1% en poids dans F₍₂₎.

20 F₍₃₎. Préparation d'un polymère quaternaire
éthylène/acrylate d'éthyle/diacrylate
d'éthylène/anhydride maléique.

25 On répète le mode opératoire de D₍₁₎ excepté
qu'on utilise 0,75 g de diacrylate d'éthylène à la place de
l'acrylate d'allyle. Rendement : 476 g. La teneur en anhydri-
de maléique est de 2,3% en poids.

F₍₄₎. Préparation de mélanges de copolymères ra-
mifiés.

30 On prépare une composition de copolymère tronc
en mélangeant les copolymères F₍₁₎, F₍₂₎ et F₍₃₎ sur un mala-
xeur à cylindres. Le tableau II donne les caractéristiques de
ce copolymère.

TABLEAU II

	Constituant	Parties dans le mélange	Viscosité inhérente	Plasticité Wallace	Equivalents de neutralisation meq/g
5					
	F ₍₁₎	336	1,97	15,5	0,36
	F ₍₂₎	292	1,78	13,3	0,42
10	F ₍₃₎	241	1,52	14	0,46
	mélange F ₍₄₎	-	1,44	13,5	0,43 ^(a)

(a) teneur en anhydride maléique : 2,1% en poids.

15 G. Préparation d'un copolymère acrylate d'éthyle/
fumarate monoéthylique

Dans un ballon à fond rond à 3 tubulures, on purge à l'azote pendant 30 minutes un mélange agité de 500 ml de benzène, 100 ml d'acrylate d'éthyle inhibé, 7,2 g de fumarate monoéthylique et 0,25 g d'azo bis(isobutyronitrile), puis on le chauffe à 50°C sous azote pendant 24 heures. On isole le copolymère par entraînement à la vapeur dans une étuve bien ventilée et on le sèche une nuit dans une étuve sous vide à 70°C purgée à l'azote. Le taux de conversion est de 86%. Avant de l'analyser et de l'utiliser, on purifie le copolymère par dissolution dans l'acétone, précipitation dans l'eau dans un mélangeur, et séchage en étuve à vide. Le tableau III ci-dessous donne les propriétés du produit obtenu. La teneur en ester monoéthylique de l'acide fumarique est de 4,3%.

30 H_{(1),(2)}. Préparation de copolymères acrylate
d'éthyle/anhydride maléique.

(1) le réacteur est un ballon à résines de 2 l muni d'un agitateur, d'un condenseur et d'une ampoule à robinet. On ajoute 710 ml d'acétate d'éthyle et 0,2 g de peroxyde de benzoylé et on agite sous azote en chauffant à reflux. On introduit dans l'ampoule à robinet un mélange de 500 g d'acrylate d'éthyle exempt d'inhibiteur, 10 g d'anhydride maléique et 1 g de peroxyde de benzoylé. On ajoute en une seule fois à la solution agitée sous reflux présente dans le ballon une

charge de 50 ml de cette alimentation en monomères. Le reste est ajouté sur une durée de 3,5 heures. Au bout de deux heures de reflux supplémentaires, on entraîne à la vapeur le mélange réactionnel sous une hotte bien ventilée pour éliminer le solvant et les monomères résiduels. On lave à l'eau le copolymère ainsi isolé dans un laveur, on le sèche partiellement sur un malaxeur à cylindres pour caoutchouc chauffé, puis on le chauffe dans une étuve à vide balayée par un courant d'azote pendant 22 heures à 130°C, pour éliminer les matières volatiles résiduelles. Rendement : 448 g.

(2) On utilise le même appareillage qu'en H₍₁₎ ci-dessus. On prépare le copolymère acrylate d'éthyle/anhydride maléique de la façon suivante ; on ajoute un mélange de 500 g d'acrylate d'éthyle, 10 g d'anhydride maléique et 0,5 g de peroxyde de benzoyle à 490 g d'acétate d'éthyle chauffé sous reflux pendant 4 heures. Après avoir introduit 85 pour cent environ de ce mélange d'alimentation, on ajoute 140 ml de cyclohexane et 35 ml d'acétate d'éthyle. Lorsque tout le mélange d'alimentation a été introduit, on ajoute 80 ml supplémentaires d'acétate d'éthyle. On poursuit le chauffage sous reflux pendant une heure. On arrête alors le chauffage et on laisse reposer le mélange pendant 36 heures. On ajoute enfin 0,5 g d'hydroquinone et on isole le copolymère en entraînant à la vapeur les matières volatiles dans une hotte bien ventilée. On sèche au malaxeur et à l'étuve à vide (20 heures à 130°C). Rendement : 364 g.

Le tableau III donne les propriétés des copolymères préparés comme il a été décrit en G, H₍₁₎ et H₍₂₎.

TABLEAU III

	Copolymère	Anhydride maléique %	Viscosité inhérente ^(a)	Plasticité Wallace	Acidité ^(b) meq/g
	G	-	2,32	-	0,30
35	H ₍₁₎	1,5	1,24	5	0,31
	H ₍₂₎	1,4	2,03	14	0,29

- (a) décilitres/g, mesurée à 30°C sur une solution de 0,1 g de copolymère dans 100 ml de chloroforme.
- 5 (b) titrage acido-basique avec de l'hydroxyde de sodium aqueux titré; les valeurs obtenues pour $H_{(1)}$ et $H_{(2)}$ sont dans chaque cas de 0,15 meq/g lorsqu'on utilise de l'hydroxyde de potassium alcoolique. La proportion d'an-
- 10 hydride maléique est calculée à partir des valeurs obtenues avec l'hydroxyde de sodium.

I. Préparation d'un polymère ternaire acrylate d'éthyle/acrylate de butyle/fumarate monoéthylrique.

15

Le réacteur est un ballon à résines sous couverture d'azote équipé d'un agitateur, d'un condenseur et d'une ampoule à robinet.

- On fait passer l'acrylate d'éthyle et l'acrylate
- 20 de butyle monomères à travers de l'alumine pour éliminer les inhibiteurs de polymérisation. Puis on ajoute dans le ballon à résines 70 g de l'acrylate d'éthyle, 70 g de l'acrylate de butyle, 10,5 g de fumarate monoéthylrique, 21 g d'"Igepal CO-730" [$\text{--nonylphénoxy-poly(éthylène glycol)}$ ayant environ 15 motifs
- 25 $\text{--O-CH}_2\text{--CH}_2\text{--}$], 1050 g d'eau et 1,0 g de persulfate d'ammonium, et on chauffe sous reflux. On introduit progressivement un mélange de 113 g d'acrylate d'éthyle, 113 g d'acrylate de butyle, 9,4 g de fumarate monoéthylrique et 3,8 g d'"Igepal CO-730" à une vitesse telle que la température de réaction
- 30 reste à 89 - 93°C.

- Au bout de 1,4 heure, tous les produits de départ ont été ajoutés et il devient difficile d'agiter. Vingt minutes après, la température du mélange réactionnel s'est élevée à 96°C ; on ajoute 0,15 g d'hydroquinone et on élimine
- 35 les monomères résiduels par extraction à la vapeur pendant 2 heures sous une hotte bien ventilée.

On lave le polymère qui a coagulé en le fragmentant dans un mélangeur avec de l'eau, on le dissout dans l'acétone et le reprécipite par l'eau dans un mélangeur, ceci

deux fois de suite, puis on le sèche à l'air, le sèche à l'étuve pendant 3,5 heures à 72°C et finalement le sèche sur malaxeur à environ 130°C. Rendement : 254 g. Le polymère ternaire produit a une viscosité inhérente (dans le chloroforme à 30°C) de 1,51 décilitre /g et une teneur en acide de 0,24 meq/g (titrage par l'hydroxyde de sodium aqueux), ou de 0,23 meq/g (titrage par la potasse alcoolique aqueuse). Il contient 3,3% de fumarate monoéthylique ; on suppose que le reste se répartit également entre l'acrylate d'éthyle et l'acrylate de butyle.

J. Produit d'addition EPDM/anhydride maléique

On greffe de l'anhydride maléique sur un copolymère éthylène/propylène/1,4-hexadiène. Le copolymère éthylène/propylène/1,4-hexadiène est un élastomère vulcanisable au soufre ayant une viscosité Mooney (ML-1 + 4/121°C) d'environ 35 et la composition en motifs monomères suivante : 61,4% en poids d'éthylène, 32% en poids de propylène, 6,6% en poids de 1,4-hexadiène. Le copolymère contient environ 0,5 mole gramme de chaînes latérales à insaturation éthylénique par kilogramme. Sa plasticité Wallace est d'environ 28 à 100°C, et sa viscosité inhérente (mesurée à 30°C sur une solution de 0,1 g de copolymère dans 100 ml de tétrachloréthylène) est d'environ 2,0. La copolymérisation est effectuée en solution dans l'hexane en présence d'un catalyseur de Ziegler formé en mélangeant VCl_4 et du chlorure de diisobutylaluminium.

On monte une extrudeuse baxis de 53 mm Werner et Pfleiderer en fixant bout à bout 16 sections de fourreau de 1,27 cm de diamètre. Après une courte zone d'alimentation, on a quatre zones de réaction (zones 1-4), une zone de dégazage (zone 5), une zone de refroidissement (zone 6) et une zone de filière. Il est prévu un système de dosage de l'anhydride maléique fondu à la partie avant de la zone 1. Les vis sont constituées de blocs de pétrissage, de vis à pas inversé et de vis de transport conçues pour produire une pression de 7,0 à 14,1 kg/cm² dans les zones 1 à 4 et aucune pression dans la zone 5. Le volume libre des zones 1 à 5 est équivalent à 0,91 kg de polymère à la température de fonctionnement. Les zones 1-4 sont pré-chauffées à 300°C, la zone 5 à 260°C et la

la zone 6, la tête d'équerre et la filière à 150°C.

On introduit le copolymère éthylène/propylène/1,4-hexadiène dans l'extrudeuse sous forme d'écaillés traversant un tamis de 1,27 cm. L'anhydride maléique est dosé dans l'extrudeuse à un débit d'alimentation moyen de 4,8% par rapport au poids du polymère. La vitesse de la vis est de 12 tours/mm et l'orifice de dégazage fonctionne sous environ 63,5 cm de Hg.

Le produit, extrudé à la vitesse de 2,79 kg/h, a une teneur en anhydride maléique de 2,23% (déterminée par spectrographie infra-rouge) et de 2,19% en poids (déterminée par titrage dans du tétrahydrofurane avec de l'hydroxyde de tétrabutylammonium 0,1 M dans du méthanol). La plasticité Wallace du produit est de 33, et sa teneur en gel est inférieure à environ 5%.

Après purification d'un petit échantillon par dissolution dans le tétrahydrofurane et précipitation par l'acétone anhydre, la teneur en anhydride maléique est de 2,19% et de 2,05% en poids, respectivement, par spectrographie IR et par titrage. La teneur en gel est inférieure à environ 5%. La viscosité inhérente, mesurée sur 0,1 g de produit d'addition dissous dans 100 ml de perchloréthylène à 30°C, est de 1,5 décilitre/g.

On lave le reste du produit sur un laveur à 125°C pendant 20 minutes et on le sèche sur un malaxeur de 15,2 x 30,5 cm.

On prépare une autre série de copolymères troncs de l'éthylène (modes opératoires K à V du tableau IV) dans lesquels l'anhydride maléique constitue un des comonomères par une réaction de copolymérisation décrite ci-dessus.

TABLEAU IV

Mode opératoire	Copolymère de l'éthylène	Proportions des comonomères	Indice de fluidité au fondu
K	éthylène/acétate de vinyle/ anhydride maléique	78,4/20,1/1,5	12
L	"	"	12
M	"	73,8/24,6/1,6	26
N	éthylène/anhydride maléique	96/4	15
O	"	87,7/12,3	750
P	éthylène/acétate de vinyle/ anhydride maléique	74/24/1,8	220
Q	éthylène/3-méthylbutène/ anhydride maléique	10,8% d'anhydride maléique 21% d'anhydride maléique	1700 2000
R	"		
S	éthylène/acétate de vinyle/ anhydride maléique	71/20/8,5	920
T	éthylène/anhydride maléique	88/12	750
U	éthylène/acétate de vinyle/ anhydride maléique	60/38/1,7	220
V	"	62/33/4,8	290

Préparation de polymères de chaînes latérales (à groupes terminaux amino)

Mode opératoire AA

5 Pour préparer un polymère à faible masse moléculaire, on utilise un tube en verre épais, dans lequel on introduit 50 g de caprolactame, 10 ml de n-hexyl amine, 0,25 ml d'eau. On balaye le tube avec de l'azote et on le scelle sous vide. On chauffe le tube à 220°C pendant 15 1/2 heures.

10 On retire le polymère du tube et le lave à l'eau chaude pour éliminer le caprolactame et l'amine n'ayant pas réagi, et on le sèche. Son point de fusion, mesuré par ATD, est de 165°C. Le dosage des groupes terminaux montre qu'il renferme 940 milli-équivalents par kg de NH_2 . A partir de ces résultats, on calcule que la masse moléculaire est d'environ 1050.

Mode opératoire BB

20 On prépare un polyamide semblable à celui du mode opératoire AA, à partir de 50 g de caprolactame et de 12,5 ml de n-hexyl amine. On chauffe le tube à 255°C pendant 20 heures. Le polyamide a un point de fusion de 177°C.

Modes opératoires CC à GG

25 On utilise un tube d'acier inoxydable lourd pour préparer des polyamides de faible masse moléculaire, avec comme agent d'amorçage de la n-hexyl amine dans les proportions indiquées au tableau V, en partant d'un caprolactame solide, normal, de pureté ordinaire. Celui-ci contient probablement des traces d'eau, sinon l'eau est exclue du mélange réactionnel pour empêcher l'amorçage et la terminaison ultérieure des chaînes par des groupes carboxyles. On fait le vide dans le tube et on le balaye à l'azote pour éviter des réactions d'oxydation, puis on le remplit à nouveau d'azote avant de le sceller et de le chauffer. On agite le tube pendant la durée de la réaction. Dans tous les modes opératoires, on chauffe le tube à 255°C pendant cette durée.

L'analyse du produit porte sur le point de fusion

et les groupes terminaux. L'analyse des groupes terminaux montre qu'environ 0,2% seulement des molécules sont terminées par des groupes carboxyles.

TABLEAU V

Mode opératoire	Caprolactame (g)	H ₂ O ml	n-Hexyl amine ml	Temp. °C	Temps h	Point de fusion (ATD) °C	Meq/kg NH ₂	COOH	Masse moléculaire
CC	50	0	9	255	16	187	943	1,7	1050
DD	50	0	10,5	255	16	193	871	2,6	1140
EE	50	0	11,5	255	16	196	877	1,7	1130
FF	50	0	10,5	255	16	193	1171	1,3	847
GG	150	0	31,5	255	16	191	1027	1,6	960

Modes opératoires HH à OO

D'une manière analogue aux modes opératoires CC à GG, on prépare des polyamides comme il est indiqué au tableau VI, 5 en opérant à 255°C, pendant 16 heures..

TABLEAU VI

Procédé	Lactame	Amine	Point de fusion (ATD) °C	NH ₂	Meg/kg	COOH	Masse moléculaire
HH	50 g caprolactame	20 g stéaryl amine	204	934	non détectable		1062
II	"	5 g butyl amine	204	825	"		1208
JJ	50 g lauro lactame	10,5 ml n- hexylamine	200	492	"		>1800
KK	47,5 g caprolactame 2,5 g lauro lactame	"	189	1169	"		847
LL	45 g caprolactame 5 g lauro lactame	"	184	1113	8,4		892
MM	40 g caprolactame 10 g lauro lactame	"	177	1103	non détectable		903
NN	80 g caprolactame 25 g lauro lactame	12 ml n-hexyl- amine	180	720	1,6		1390
OO	70 g caprolactame 30 g lauro lactame	4 ml n-hexyl- amine	173	345	8,0		>1800

Modes opératoires PP à XX

On prépare des polyamides à groupes terminaux amino par les modes opératoires PP-XX dont un résumé complet est donné dans le tableau VII ci-dessous. Des détails supplémentaires sont donnés pour les modes opératoires QQ, SS, VV et XX qui sont représentatifs.

Mode opératoire QQ

10 On prend deux bombes à agitation en acier inoxydable de 400 ml et on introduit dans chacune d'elles un mélange de 120 g de caprolactame, 10 g de stéarylamine, 0,3 g de phosphate de diéthyle et 120 ml de benzène. On balaye les deux bombes avec de l'azote, on les ferme hermétiquement
15 sous azote et on les agite à 275°C pendant 17 h.

On réunit les gâteaux mouillés de benzène de produit granulaire et on les plonge dans de l'acétone pendant 5 jours, puis on les extrait pendant une nuit par de l'acétone en Soxhlet. On sèche à l'air sous hotte le polyamide à groupes terminaux amino pulvérulent obtenu, puis on les sèche
20 en étuve à vide à 50°C pendant une heure. Les compositions sont données dans le tableau VII.

Mode opératoire SS

25 On introduit dans une bombe à agitation en acier inoxydable de 1,4 litre, 300 g de caprolactame et 100 ml d'eau. On ferme hermétiquement la bombe sous azote, on chauffe pendant 2,1 heures à 280°C, et on maintient à cette température pendant 3 heures, puis on refroidit à la température ambiante. Après avoir ajouté sous azote 650 ml d'eau supplémentaires, on ferme à nouveau la bombe de façon hermétique et on l'agite en la chauffant suivant le programme ci-après : chauffage de 1,2 heure jusqu'à 210°C, 15 minutes à 210°C, refroidissement en 20 minutes jusqu'à 135°C, 2 heures à 135°C,
35 puis refroidissement en 1,2 heure à la température ambiante. On déshydrate partiellement par filtration le produit obtenu, formé d'une bouillie de poudre, de granulés et d'un gâteau, puis on le fragmente dans un mélangeur avec une nouvelle quantité d'eau chaude. On ajoute de l'acétone pour augmenter le

volume de la bouillie de 50%, et on isole les solides par filtration. Après séchage à l'air sous hotte, puis séchage en étude à vide pendant 8 heures à 100°C (sous balayage d'azote), le polyamide à groupes terminaux amino pèse 217 g. Les compositions sont données dans le tableau VII.

Mode opératoire VV

On introduit dans une bombe à agitation de 1,4 l en acier inoxydable 769 g de caprolactame, 32 g de butylamine et 15 g d'eau, on la ferme hermétiquement, on chauffe en 2,5 heures à 280°C, on agite à 280°C pendant 7 heures, puis on refroidit en 3,2 heures à la température ambiante. Le produit obtenu, un gâteau cassant, est fragmenté mécaniquement à l'état de granulés grossiers. On fait tourner pendant une nuit une portion de 317,9 g du produit total dans un flacon (jar) fermé hermétiquement avec 1,42 l de méthanol. On recueille le produit insoluble sur un filtre, on le lave en deux portions avec 0,47 l de méthanol, on le sèche rapidement à l'air, puis on le sèche dans une étuve à vide balayée à l'azote pendant 3 heures à 75°C. On obtient 267,6 g de produit extrait sec. Le tableau VII donne les compositions d'un échantillon plus petit (15 g) extrait par du méthanol.

Mode opératoire XX

On introduit dans une bombe à agitation (rocker) en acier inoxydable de 0,4 l un mélange de 70 g de caprolactame, 6 g de 1-octadécylamine et 195 ml d'éther diphenylique. Après avoir fait le vide dans le système et l'avoir rempli d'azote deux fois de suite, on le ferme sous vide et l'agite pendant environ 8 heures à 260°C ; on poursuit le chauffage et l'agitation pendant 2 jours, la température finale étant de 235°C.

On lave le mélange obtenu sur filtre avec de l'acétone et on l'agite pendant 3 jours dans l'acétone pour éliminer l'éther diphenylique. On recueille le produit sur un filtre, le lave à l'acétone et l'extrait pendant une nuit en Soxhlet par de l'acétone. Par séchage à l'air puis séjour en dessiccateur sous vide à 50°C, on obtient le polyamide 6 sous la forme d'une poudre ayant une viscosité inhérente de

0,21 décilitre par gramme (à 30°C dans le m-crésol) et contenant 0,383, 0,388 équiv. de groupes $\text{-NH}_2/\text{kg}$ (ce qui correspond à une masse moléculaire d'environ 2600 et à un DP d'environ 21).

TABLEAU VII

Préparation de polyamides 6 à groupes terminaux amino, à faible masse moléculaire

Polymérisation sous azote composition de la charge, g	PP	QQ	RR	SS	TT	UU	VV	WW	XX
caprolactane	140	240	295	300	283	283	769	769	70
stéarylamine	70	20							6
octylamine			23		32,2	20,8	32	32	
butylamine			5						
acide ϵ -amino caproïque				100	4	4	15	15	
eau	0,2								
phosphate de diéthyle		0,6							
éther diphenylique	135	240							195
benzène									
Diluant de post- polymérisation, g			300						
benzène				650					
eau					451	451			
méthanol									
Condition de la polymé- risation									
bombe agitée en hastelloy ou acier inoxy- dable, capacité 1 litre	0,4	2 x 0,4	1	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	0,4
température de réaction, °C, (b)	260	275	245, 230	280, 210	280, 230	280, 230	280	245	235
durée de la réaction, h	19,5	17	20,0	0,5 3,0 0,3	3,5 0,5	3,5 0,5	0,5	3	56
Technique de granulation (a)	diluant diluant	diluant diluant	diluant diluant	diluant diluant	diluant diluant	diluant diluant	fragmen- tation	fragmen- tation	diluant

T A B L E A U VII (suite)
Préparation de polyamides 6 à groupes terminaux amino, à faible masse moléculaire

	PP	QQ	RR	SS	TT	UU	VV	XX
Technique de purification								
extraction une nuit en Soxhlet, solvant	acétone	acétone						acétone
chauffage sous reflux dans dix fois son poids de solvant, solvant			eau					
extraction une nuit sur ma- laxeur à cylindres, solvant				(g)	(h)		méthanol	
lavage en mélangeur, solvant								
lavage par centrifugation/ décantation, solvant						méthanol (g)		
Après avoir filtré, recueilli et séché à l'air :								
séchage en étuve à vide (balayée à l'azote) : temp./durée (°C/h)	50/h		100/40	100/8	100/15	100/24	75/3	
Propriétés du polyamide 6 purifié								
rendement, g	101,5	~180	~258	217	250	222,2	~652	798,3
groupes terminaux NH_2 , meq./g (c)	0,198	0,241	0,428	0,45	0,61	0,46	~0,46	0,495 (f)
groupes terminaux COOH , meq./g (d)				0,287				
η_{inh} . (m-crésol, 30°C)	0,38	0,36	0,27	0,30	0,19	0,23	~0,29	0,21
point de fusion par CD, °C (e)	216	217	210	220	209,5	214	~217	
masse moléculaire, par titrage des NH_2	5050	4150	2336	2220	1640	2170	2170	2600
DP	42,4	34,5	19,5	19,5	13,5	18	18,5	21

Notes :

- 5 (a) Le diluant inerte donne le polyamide sous forme finement divisée si le polymère est agité avec le diluant au-dessus du point de fusion du polyamide.
- 10 (b) Le tableau ne comprend pas les durées nécessaires pour atteindre la température de réaction (habituellement 1,3 à 2,3 heures) ou pour refroidir (\sim 1 à 3 heures). Une seconde paire de valeurs de température et de temps se rapporte à une seconde période de chauffage après l'addition d'un diluant de post-polymérisation.
- 15 (c) On dissout un échantillon de polyamide d'environ 0,8 g par chauffage dans 25 ml d'o-crésol, et on le traite par 1,5 ml d'eau, puis 7,5 ml de chloroforme, on le refroidit et le titre potentiométriquement (électrode combinée Beckmann N° 39 501) avec de l'hydroxyde de potassium éthanolique 0,03 N.
- 20 (d) On dissout un échantillon de polyamide d'environ 0,1 g par chauffage dans 80 ml de m-crésol. Après refroidissement, on ajoute 10 ml de chloroforme et on titre potentiométriquement la composition obtenue (électrode au calomel modifiée au verre) avec de l'acide 2,4-dinitrobenzènesulfonique 0,01 N titré dans de l'acide acétique.
- 25 (e) Les échantillons sont soumis à un programme thermique à 10°C/mn suivant les cycles de chauffage 50°C \longrightarrow 250°C \longrightarrow 50°C \longrightarrow 250°C, et le pic endothermique de fusion du second cycle est pris comme point de fusion. On observe habituellement un épaulement à une température plus basse.
- 30 (f) Le caprolactame, l'agent d'amorçage aminé résiduel et les oligomères inférieurs n'ont pas été extraits avant le dosage.
- 35 (g) Lavage en mélangeur, solvant, SS : (1) H₂O chaude, (2) acétone/H₂O (1/3).
- (h) Lavage en mélangeur, solvant, TT : (1) méthanol, (2) méthanol/acétone (5/2).

Modes opératoires YY à KKK

Mode opératoire YYOligomère caprolactame/n-hexylamine

5

On introduit dans un réacteur sous pression de 200 ml 50 g (0,442 mole) d' ϵ -caprolactame (CL), 10 g (0,099 mole) de n-hexylamine (HA) et 0,2 g (0,011 mole) d'eau. On refroidit le réacteur dans un bain glace sèche-acétone, on le purge deux fois à l'azote en faisant le vide, on y fait le vide et on le chauffe à 250°C pendant 16 heures, le contenu étant sous sa pression spontanée. Le produit refroidi est un solide blanc mou. On en extrait une portion de 45 g par centrifugation d'abord avec environ 900 ml d'acétone ; eau 1 : 1, puis avec de l'acétone. Le résidu séché à l'air pèse 25,5 g, et peut facilement être broyé sous forme de poudre fine. L'analyse montre la présence de 865 équivalents de groupes terminaux amino par 10^6 g, correspondant à un degré de polymérisation (DP) d'environ 9. La calorimétrie différentielle à variation de température continue (DC) montre un pic endothermique important à 196 - 198°C.

On utilise le mode opératoire ci-dessus, excepté que l'eau est supprimée, pour préparer d'autres échantillons d'oligomères CL/alkylamine. En fonction des besoins, on utilise des réacteurs jusqu'à 1300 ml. Le tableau VIII présente les résultats obtenus pour ces préparations.

TABLEAU VIII
Oligomères caprolactame/n-alkylamine

Mode opératoire	CL (g)	Amide (g)	Rendement (g)	Point de fusion par DC (°C)	Groupes terminaux (eq./10 ⁶ g)		DP (approx.)
					NH ₂	COOH	
ZZ (b)	50	HA, 5	20,8	205	710	54	12
AAA	100	HA, 20	83,2	184	1162	5,8	7
BBB	50	HA, 2,5	31,0	207-8	590	8,84	15
CCC	100	HA, 20	78,0	-	(1160)	-	7
DDD	50	HA, 5	38,0	-	785	27,6	10
EEE	50	HA, 1,5	27,0	-	442	10,2	20
FFF	100	HA, 20	71,2	-	(1160)	-	7
GGG	100	HA, 29	47,0	177	1322	0,4	5,8
HHH	600	HA, 120	529,5	-	1189	4,3	6,5
III	50	HA, 53	24,3 (d)	-	2285	-	3
JJJ	200	BA (c), 29	171	-	1237	-	6,5
KKK	100	ODA (c), 54	108	-	1076	-	5,8

(a) tous les essais ont été effectués avec de l'acétone comme principal solvant d'extraction.

(b) Le mélange réactionnel contient aussi 50 ml de benzène et 0,2 g de phosphate de diéthyle ; réaction effectuée à 275°C.

(c) BA-n-butylamine ; ODA = n-octadécylamine.

(d) Extrait par l'éther de pétrole, le benzène et l'éther diéthylique.

Modes opératoires LLL à NNN

Oligomères laurolactame/n-hexylamine.

- 5 On suit le mode opératoire YY, excepté qu'on opère à 300°C, Les oligomères laurolactame/n-hexylamine (LL/HA) sont préparés à partir du laurolactame (lactame cyclique de l'acide 12-aminolaurique) et de la n-hexylamine. Le tableau IX ci-après donne les résultats obtenus.

TABLEAU IX

Oligomères laurolactame/n-hexylamine.

Mode opératoire	LL (a) (g)	HA (g)	Rendement (g)	Point de fusion par DC (°C)	Groupes terminaux (eq./10 ⁶ g)		Dp (approx.)
					NH ₂	COOH	
LLL (d)	100	50	48,5 (b)	-	1335	-	3,3
MMM	50	7,5	35,5 (c)	162	733	-	6,5
NNN	50	5,0	31,8 (c)	164	657	-	7,2

(a) tous les essais ont été effectués avec 0,4% d'eau, par rapport au laurolactame.

(b) l'acétone est utilisée comme solvant d'extraction principal.

(c) le méthanol est utilisé comme solvant d'extraction principal.

(d) essai effectué dans un réacteur de 400 ml.

Modes opératoires 000 à PPPPréparation de polyamides 12 à groupes terminaux NH_2

5

Mode opératoire 000

On chauffe dans un tube à polymères en verre un mélange de 59,6 g d' ω -laurolactame et de 4,8 g de 1-octadécylamine. Après avoir laissé cristalliser la masse fondue obtenue, on ajoute 0,16 g de phosphate de diéthyle $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{PO}_2\text{H}$. On fait alors le vide dans le tube et on le remplit d'azote environ 5 fois. On scelle le col du tube alors qu'il est sous vide. On chauffe ensuite le mélange à environ 285°C à 288°C pendant environ 9,5 heures. Le polyamide 12 obtenu (rendement environ 45 g) a un point de fusion d'environ 145 - 150°C, une viscosité inhérente de 0,34 (à 30°C dans le m-crésol), et contient 0,225, 0,226 équivalent de groupes $-\text{NH}_2/\text{kg}$ (correspondant à une masse moléculaire de 4430 et à un DP d'environ 21).

20

Mode opératoire PPP

On introduit un mélange de 50 g d' ω -laurolactame et de 10,5 ml (13,8 g) de n-hexylamine dans un tube d'acier inoxydable lourd, dans lequel on fait le vide, que l'on balaie avec de l'azote et remplit d'azote, puis scelle et chauffe pendant 16 heures à 255°C. Le polyamide obtenu contient 0,492 équivalent de groupes $-\text{NH}_2$ par kilogramme. La masse moléculaire du polyamide est ainsi d'environ 2030 et son DP est d'environ 9,5.

30

Autres polyamides 12

On prépare d'autres polyamides 12 par le mode opératoire PPP en utilisant de la n-hexylamine comme agent d'amorçage de la polymérisation. Les produits obtenus ont des DP de 5,3, 7,0, 10,2, 14,3, 15,6, 24,0 et 15,6, respectivement.

EXEMPLES 1 à 13

Dans les exemples, les propriétés des polymères de greffage sont mesurées par les essais suivants :

L'essai de résistance au choc Izod est effectué suivant la norme ASTM D 256-73. Les échantillons sont moulés par compression dans une presse de laboratoire à 190°C sous forme de feuilles de 76 mm x 76 mm x 3,18 mm. On découpe dans les feuilles des barreaux de 63,5 mm x 12,7 mm et on les entaille comme il est indiqué dans la norme ASTM D-256-73. On conditionne les échantillons à la température ambiante pendant 16 à 24 heures, après découpage et entaillage, avant l'essai. On essaye 5 barreaux de chaque échantillon, et la moyenne exprimée en kg.cm/cm d'entaille, est la résistance au choc Izod.

La résistance au choc à hauteur variable se détermine en moulant des feuilles par compression dans une presse à 190°C à une épaisseur de 0,76 à 1,02 mm. On les conditionne à la température ambiante pendant 16 à 24 heures avant l'essai. L'essai est effectué en utilisant un appareil de mesure du choc Gardner, modèle IG-1120 M. L'appareil comporte un poids de 3,63 kg avec une extrémité en forem de bille de 12,7 mm de diamètre. On le fait tomber sur un échantillon reposant sur une plaque de métal percée d'un trou de 16 mm de diamètre juste sous le point d'impact du poids. Le poids tombe dans un tube marqué en kg.cm. Le point à partir duquel on lâche le poids est enregistré comme l'énergie du choc pour la hauteur de chute considérée. L'énergie pour laquelle 50% des échantillons se brisent est enregistrée comme l'énergie de choc Gardner, en kg.cm. On peut mesurer l'épaisseur des échantillons et exprimer la résistance au choc en kg.cm/mm.

Les mesures de détermination de masses moléculaires par tonométrie ont été effectuées par une méthode normalisée décrite dans l'ouvrage de R.U. Bonnar, M. Dimbat et F.H. Stross, "Number-Average Molecular Weights", Interscience, N.Y. 1958. Il s'agit d'une méthode en solution; le solvant doit être un bon solvant du produit étudié, un solvant préféré étant l'o-dichlorobenzène, et la température d'essai de 100°C.

Le module de flexion a été mesuré suivant la norme ASTM-D-790-71, appliquée telle quelle ou modifiée. Les échantillons sont moulés par compression à 190°C dans une presse de laboratoire sous forme de barreaux de

127 x 12,7 x 3,18 mm (ou de pellicule de 50,8 x 12,7 mm). Les barreaux (ou la pellicule) sont conditionnés pendant 16 à 24 heures à la température ambiante avant l'essai. L'essai est effectué avec un écartement de 50,8 mm (ou 25,4 mm) à la vitesse de traction de 1,27 mm/mn (ou de 5,1 mm/mn). Le module d'élasticité "tangent" (ou module de flexion) se calcule au moyen de l'équation indiquée dans le mode opératoire ASTM. La valeur obtenue exprime le module de flexion, en kg/cm^2 .

La température de déformation sous l'effet de la chaleur a été déterminée en moulant par compression des échantillons dans une presse de laboratoire à 190°C sous forme de barreaux de 127 x 12,7 x 3,18 mm. Ces barreaux ont été essayés conformément au mode opératoire indiqué dans l'ASTM D 648, après conditionnement pendant 16 à 24 heures à la température ambiante. On a placé sur la tige de chargement, des poids tels que l'on obtienne une contrainte longitudinale de 18,56 kg/cm^2 , et les barreaux ont été chauffés dans un bain jusqu'à ce qu'on mesure une déformation de 0,25 mm. La température à laquelle le barreau se déforme de 0,25 mm est enregistrée comme température de déformation sous une contrainte longitudinale de 18,56 kg/cm^2 .

Préparation de copolymères de greffage.

Le tableau X résume la préparation, la composition et les propriétés de copolymères de greffage représentatifs de l'invention.

Pour tous les produits de greffage, on peut préparer des plaques pour essais par un bref moulage par compression à 235°C suivi d'un refroidissement rapide (environ 2 minutes) et d'un démoulage immédiat. Un recuit de ces plaques à 135°C pendant 4 à 5 heures diminue généralement la déformation résiduelle après compression d'environ 20 à 35 points, mais a peu d'effet sur d'autres propriétés. Le mode opératoire utilisé dans l'exemple 7 du tableau X illustre le procédé :

On homogénéise aussi complètement que possible, sur un malaxeur à cylindres pour caoutchouc non chauffé, un mélange de 36 g du copolymère tronc éthylène/acétate de vinyle/anhydride maléique du mode opératoire C, 14 g du polyamide 6

- à groupes terminaux H_2N- de faible masse moléculaire pulvérisé du mode opératoire SS, 0,1 g d'un stabilisant à base de phosphite de tris (mono- et dis-nonylphényle) [$\bar{\text{"Polygard"}}$ d'Uniroyal], 0,1 g d'un stabilisant à base de N-phényl-N'-(p-toluènesulfonyl)-p-phénylène-diamine [$\bar{\text{"Aranox"}}$ d'Uniroyal],
- 5 0,1 g de 1,3,5-triméthyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4 hydroxybenzyl)benzène [$\bar{\text{"Ionol 330"}}$ de Shell], et 0,05 g d'un mélange à 7 : 1 en poids d'iodure de potassium et d'iodure cuivreux. On fait ensuite passer le mélange obtenu sur un
- 10 malaxeur chauffé électriquement maintenu à 215°C et on le mastique à 215°C sous une couverture d'azote partielle pendant 15 minutes pour effectuer le greffage. Le produit est alors prêt pour la transformation.

I A B L E A U X
Préparation, composition et propriétés de copolymères de greffage

Exemple	1	2	3	4 (a)	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Copolymère tronc(b)	E	F (4)	D (4)	F (1)	H (2)	H (1)	C	B	A	A	G (c)	I (c)	I
Type	E/EA/AA/ MANh ramifié alterné	mélange d'E/EA/ MANh ramifié alterné	comme à 1' ex. 2	comme à 1' ex. 1	EA/ MANh 1' ex. 5	comme à 1' ex. 5	E/Vac/ MANh 1' ex. 7	comme à 1' ex. 7	E/MA/ MANh 1' ex. 9	comme à 1' ex. 9	EA/ FAME 1' ex. 11	EA/BA/ FAME 1' ex. 12	comme à 1' ex. 12
Emplacement de greffage	MANh	comme à 1' ex. 1	comme à 1' ex. 1	comme à 1' ex. 1	comme à 1' ex. 1	comme à 1' ex. 1	comme à 1' ex. 1	comme à 1' ex. 1	MANh 1' ex. 9	comme à 1' ex. 9	FAME 1' ex. 11	comme à 1' ex. 11	comme à 1' ex. 11
Conc. des emplacements de greffage, meq./g	0,235	0,215	0,35	0,18	0,15	0,155	0,245	0,173	0,25	0,25	0,29	0,24	0,24
Polymère des chaînes latérales	UU	W	WW	PP	QQ	SS	TT	RR	TT	TT	TT	TT	TT
Agent d'amorçage (d)	octyl-amine	butyl-amine	comme à 1' ex. 2	stéaryl-amine	comme à 1' ex. 4	H ₂ O	comme à 1' ex. 1	comme à 1' ex. 1	comme à 1' ex. 1	comme à 1' ex. 1	comme à 1' ex. 1	comme à 1' ex. 1	comme à 1' ex. 1
Conc. en NH ₂ , meq./g	0,46	0,46	0,495	0,198	0,24	0,45	0,61	0,428	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61
p. % de poly-amide(e)	50,6	40	50	80	55	30	39	34	40	39	50	39	39
appareil pour la réaction de greffage	extru- deuse	plasto- graphe (f)	plasto- graphe	plasto- graphe	plasto- graphe	malaxeur (g)	malaxeur (g)	plasto- graphe	extru- deuse	malaxeur	malaxeur	plasto- graphe	plasto- graphe

TABLEAU X (suite)

Exemple	1	2	3	4 ^(a)	5	6	7	8	9	10	11	12	23
Conditions de la réaction de greffage				env.	env.								
Temp. de la paroi du réacteur, °C ^(b)	230	220	220	210 ⁽¹⁾	210 ⁽¹⁾	220	215	220	env. 230	215	210	210	220
Durée de séjour, mn	env. 16,4	10	10	20	20	15	15	18	env. 6,7	15	12	12	10
Propriétés physiques du copolymère de greffage (j)													
Dureté Shore A	83	76	81	85	77	64	91	85	67	63	92	83	71
Résistance à la rupture en traction kg/cm ²	224	220	165	189	159	120	167	162	141	134	139	97	87,9
Allongement à la rupture, %	370	460	430	300	220	270	390	330	480	500	180	210	240
Mod. 100 kg/cm ²	85,8	67	58	110	79,4	58	78,4	84	48	28	115	70	34
Déformation résiduelle après compression (22 h à 70°C, méthode B), %	23	22	35	33	26	35	32	34	28	34	37	38	43

2291225

Notes

- (a) on a ajouté une faible proportion (0,4%) d'aniline après la réaction de greffage.
- (b) E = éthylène ; EA = acrylate d'éthyle ; (alt.) désigne un copolymère alterné plutôt que statistique, VAC = acétate de vinyle ; MA = acrylate de méthyle ; BA = acrylate de butyle ; AA = acrylate d'allyle ; MANh = anhydride maléique ; MAME = maléate monoéthylrique ; FAME = fumarate monoéthylrique. Ces motifs sont copolymérisés dans le copolymère tronc.
- (c) les mélanges de malaxeur ont été traités 15 heures dans une étuve à vide à 130°C balayée à l'azote juste avant la réaction de greffage. Les expériences ultérieures ont montré que ce traitement n'avait qu'un effet négligeable sur les propriétés physiques du produit.
- (d) le groupe alkyle de l'agent d'amorçage devient un groupe terminal dans presque toutes les chaînes du polymère. L'autre groupe terminal est presque toujours NH₂.
- (e) parties de polyamide en poids pour 100 parties de copolymère tronc.
- (f) Plastographe Brabender, appareil comportant une petite chambre chauffée électrique-ment avec deux cylindres à circonvolutions (convoluted).
- (g) un malaxeur chauffé électriquement a été utilisé pour obtenir la température voulue
- (h) le polymère n'est pas nécessairement à cette température à tous moments. On a habituellement une période de chauffage initiale, suivie d'un léger dépassement peut-être à cause d'une réaction exothermique.
- (i) on n'a pas pu effectuer ici de lectures exactes de la température.
- (j) tous les produits de greffage contenaient, outre les constituants énumérés ci-dessus, un mélange de stabilisants très semblable à celui décrit dans l'exemple détaillé (7)
- On a utilisé les méthodes ASTM suivantes : Shore A, D-2240-68 ; contrainte

de traction (T_B), D-412-68 ; allongement à la traction (E_B), D-412-68 ; contrainte pour un allongement de 100% (M_{100}), D-412-68, (toutes les valeurs mesurées à 25°C). Déformation résiduelle après compression au bout de 22 heures à 70°C, D-395-67. Les échantillons ont été recuits 4 heures à 135°C.

EXEMPLES 14 à 22 :

5 Préparation d'autres copolymères de greffage de polyamide-6 et de polyamide-12, à base de copolymères éthylène/acrylate de méthyle/maléate de mono-éthyle.

On prépare des copolymères de l'éthylène, de l'anhydride maléique (MA) et du maléate mono-éthylque (MAME) conformément au procédé A ci-dessus, excepté qu'on modifie les proportions des comonomères. Le greffage de polyamides-6 et de
10 polyamides-12 est effectué soit sur un malaxeur à cylindres sous couverture d'azote à 225°C environ, soit dans une extrudeuse bivis à 225°C environ. Le tableau XI ci-dessous donne des renseignements détaillés sur ces préparations.

Pour la détermination de la résistance à la
15 traction et du module de flexion, on moule les échantillons par injection à 225-235°C et on les maintient sous azote pendant au moins une journée à 23°C. On utilise les modes opératoires d'essai suivants :

Pour la résistance à la traction et l'allonge-
20 ment à la rupture, la norme ASTM D-638-72. Pour le module de flexion, la norme D 790-71. Les valeurs du module de torsion sont mesurées de la manière décrite dans l'ouvrage "Anelastic and Dielectric Effects In Polymeric Solids" de N. G. McCrum, B. E. Read et G. Williams, p. 192 - 195,
25 John Wiley and Sons, Inc., New York (1967). Pour l'indice de fluidité au fondu, on a utilisé l'essai normalisé ASTM D-1238-73, Condition A (ou Condition A, avec conversion à la valeur équivalente pour la Condition E).

(voir tableau XI page suivante)

TABLEAU XI

Exemple	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Copolymère tronc									
éthylène %	36,3	36,3	40,6	40,6	42,8	42,8	42,8	42,8	40,6
acrylate de méthyle %	39,7	39,7	50,8	50,8	51,4	51,4	51,4	51,4	50,8
MAME %	24	24	8,64	8,64	5,76	5,76	5,76	5,76	8,64
indice de fluidité au									
fondu	32,8	32,8	6,6	6,6	4,5	4,5	4,5	4,5	6,6
Polyamide	6	6	6	6	6	6	12	6	12
DP	7,0(a)	7,0	10,2	14,3	24,0	24,0	15,6	39,5	5,3(a)
groupe terminal	H.A.	H.A.(a)	COOH	COOH	COOH	COOH	H.A.	COOH	H.A.
polyamide %	25	35	25	33	25	35	25	40	25
Type de réaction	malaxeur	malaxeur	malaxeur	malaxeur	malaxeur	malaxeur	malaxeur	malaxeur	extrudeuse
Rapport d'équivalents	2,23	1,38	1,05	1,00	1,63	1,02	1,90	1,34	1,04
1/2 MAME/NH ₂									
Point de fusion par ATD, °C									
pic	158, 165	180	207	209	214	212	168	208	158
fin	220, 231	195	213	213	219	219	175	217	163
Module de flexion, kg/cm ²	552	1083	91	178	132	23	30	1019	510
Résistance à la traction, kg/cm ²	61	92	68	62	61	25	44	145	98
Allongement à la rupture, %	190	130	400	230	120	300	620	310	190
Module de torsion x 10 ⁻⁹ , dynes/cm ²									
-180°C	12,66	14,77	14,90	16,19	15,54	15,29	27,59	14,41	14,69
-100°C	9,80	11,94	10,18	11,84	11,07	9,23	16,97	9,59	8,96
-50°C	7,41	8,42	4,76	6,65	5,42	5,60	9,39	5,54	6,20
0°C	1,57	2,13	0,07	0,20	0,18	0,05	0,10	1,00	0,22
20°C	0,90	1,64	0,05	0,16	0,16	0,04	0,10	0,89	0,18
50°C	0,28	0,60	0,04	0,11	0,12	0,03	0,08	0,65	0,12
100°C	0,09	0,20	0,02	0,05	0,06	0,01	0,04	0,20	0,06
150°C	0,04	0,11	0,015	0,04	0,04	-	-	0,12	0,02

(a) groupe N-hexylamido, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C-NH-C}_6\text{H}_{13} \end{array}$

EXEMPLES 23 et 24 :

Préparation de copolymères de greffage de polyamide-6 ou de polyamide -12 greffés par des copolymères EPDM.

- 5 On utilise un plastographe Brabender d'une capacité d'environ 50 g, chauffé par circulation d'huile (température 250°C), équipé de lames en forme de cames tournantes. Une couverture d'azote est maintenue en permanence.

Après addition de 30 g du produit d'addition

- 10 copolymère EPDM-anhydride maléique (J) ci-dessus, on ajoute successivement, aussi rapidement que possible, un mélange d'anti-oxydants, un mélange d'huiles et un polyamide 6 ou 12 à groupes terminaux amino (XX ou 000, ci-dessus). On poursuit le mélange pendant 12 minutes, puis on déverse le copolymère
- 15 greffé avec un polyamide obtenu. Le tableau XII donne les propriétés de copolymères greffés avec du polyamide-6 et du polyamide-12.

- Le mélange anti-oxydant utilisé (0,7 g) se compose de 0,3 g de N-phényl-N'-(p-toluène-sulfonyl)-p-phénylène-
- 20 diamine [Aranox], 0,3 g de 1,3,5-triméthyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl) benzène [Ethyl Antioxydant 330, anciennement "Ionox 330"], et 0,1 g d'un mélange à 7:1 en poids d'iodure de potassium et d'iodure cuivreux.

- Le mélange d'huiles se compose de l'anti-
- 25 oxydant phosphite de tris(mono- et dinonylphényle) [Polygard] d'Uniroyal et de l'huile paraffinique 2280 "SUNPAR" [ASTM D-2226, type 104B, ayant des valeurs de viscosité universelle Saybolt de 2907 s et 165 s à 37,8°C et 98,9°C, respectivement ; masse spécifique, 0,8916 (à 15,6°C) ; densité 0,8879 g/ml ;
- 30 masse moléculaire, 720 ; constante viscosité-densité 0,796 ; indice de réfraction n_D^{20} , 1,4908].

Tous les mélanges contiennent 0,3 g de l'anti-oxydant ; la quantité d'huile est de 10,5 g pour le greffage de polyamide -6 et de 8,5 g pour le greffage de polyamide-12.

T A B L E A U X I I

Propriétés		Greffage de polyamide-6	Greffage de polyamide-12
Résistance à la traction	kg/cm ²	97,7	79,4, 66,1
5 Allongement à la rupture,	%	680	620, 660
Module à			
100 % d'allongement,	kg/cm ²	26,7	33,7
200 %	" "	36,6	40,1
300 %	" "	47,1	46,4
10 Allongement permanent à la rupture	%	40	80
Déformation résiduelle après compression (méthode B, 22 h/70°C),			
	%	77	83
Dureté Shore A		66	84
Déchirure rapide, 127 cm/mm, kg/cm		11,8	21,4

15 EXEMPLE 25 :

On dissout dans de l'hexaméthyl-phosphoramide chaud le copolymère de l'éthylène du mode opératoire K et le polyamide du mode opératoire AA. On mélange les solutions des polymères de façon à obtenir un rapport de 5 parties du copolymère de l'éthylène à 1 partie du polyamide. On garde cette solution chaude pendant environ 5 minutes, puis on la verse rapidement dans de l'acétonitrile froid agité pour précipiter le polymère. On filtre et lave alors le polymère à l'acétone pour éliminer l'excès de solvant, et on le sèche.

25 On presse une pellicule à l'état fondu à 185°C.

Le spectre infrarouge indique une réaction presque complète du groupe anhydride, ce qui montre que les chaînes courtes de polyamides se sont fixées comme chaînes latérales sur le copolymère de l'éthylène, plus long.

30 EXEMPLE 26 :

On mélange pendant 5 minutes 20 g d'un copolymère de l'éthylène (mode opératoire L) et 4 g d'un polyamide (mode opératoire BB) sur un malaxeur à deux cylindres chauffé électriquement à 175°C.

35 Le spectre infrarouge du produit de réaction obtenu montre une réaction presque complète des groupes anhydrides.

EXEMPLES 27 et 28 :

D'une manière analogue à l'exemple 25, on fait réagir les polyamides des modes opératoires HH et II avec le copolymère de l'éthylène du mode opératoire M en solution dans l'alcool benzylique.

Le spectre infrarouge montre que plus de 50 % des groupes anhydrides ont réagi.

EXEMPLE 29 :

On mélange 30 g d'un polyéthylène modifié par copolymérisation avec 4 % d'anhydride maléique (mode opératoire N) sur un malaxeur à deux cylindres à 200°C, avec 12 g d'un polyamide (mode opératoire GG).

On moule l'échantillon à 230°C, ce qui donne une pellicule transparente. Le spectre infrarouge montre que plus de 80 % des groupes anhydrides ont réagi.

EXEMPLES 30 à 36 :

On prépare une série de polymères de greffage d'une manière semblable aux exemples 25 et 26 en utilisant les constituants indiqués dans le tableau XIII.

Dans l'exemple 32, on trouve (par ATD) que le point de fusion est de 189°C.

EXEMPLES 37, 38, 39 :

On prépare 3 résines de copolymères de greffage en faisant réagir le polymère fondu sur un malaxeur à deux cylindres à 200°C pendant 2 minutes comme il a été décrit dans les exemples qui précèdent. Les propriétés dynamométriques du copolymère de greffage sont indiquées dans le tableau XIV, qui donne également une comparaison avec les copolymères de l'éthylène non greffés.

(voir tableaux XIII et XIV page suivante)

T A B L E A U XIII

N° de l'exemple	Copolymère de l'éthylène (mode opératoire)		Polyamide (mode opératoire)		Procédé de mélange
5	30	26 g (O)	13 g (GG)	malaxeur, 200°C	
	31	40 g (P)	8 g (MM)	" "	
	32	40 g (P)	8 g (NN)	" "	
	33	26 g (Q)	13 g (NN)	" 180°C	
	34	6 g (R)	3 g (NN)	solution dans l'hexaméthylphosphoramide	
10	35	25 g (N)	10 g (OO)	malaxeur, 190°C	
	36	26 g (V)	13 g (GG)	malaxeur, 200°C	

T A B L E A U XIV

N° de l'exemple	Copolymère de l'éthylène (mode opératoire)	Polycaprolactame (mode opératoire)	Résistance à la traction (kg/cm ²)	Allongement %
20	37	U	GG	101,6
			27,8 (mode opératoire témoin T)	555
25	38	N	GG	1400
			231,3	475
30	39	P	GG	111,1 (mode opératoire témoin M)
			141,7	400
30			82,3 (mode opératoire témoin O)	530
				700

EXEMPLES 40 et 41 :

L'intérêt de copolymères de greffage tels que ceux décrits ci-dessus dans un système adhésif est mis en évidence par l'essai de la résistance de l'adhésif à la détérioration à température élevée. L'utilisation des copolymères de greffage des exemples 33 et 36 dans un ester hydrogéné de la colophane du bois, le Foral 105 d'Hercules, est décrite ci-dessous.

L'exemple 40 concerne un mélange contenant 65 % de Foral 105 et 35 % du copolymère de greffage de l'exemple 33 mélangé à l'état fondu sur un malaxeur à 2 cylindres à 185°C. On dépose ce mélange sur un papier kraft au moyen d'une plaque chaude et d'une barre de Meyer. On scelle ensuite ce papier revêtu sur un second morceau de papier kraft non revêtu à 200°C pendant 3 secondes sous une pression de 0,70 kg/cm². On découpe le sandwich revêtu en bandes de 12,7 mm pour l'essai d'arrachement. Pour essayer d'arracher les bandes l'une de l'autre, on utilise un poids de 50 g.

L'exemple 41 concerne un mélange similaire constitué de 65 % de Foral 105 et du copolymère de greffage de l'exemple 36. On prépare un sandwich de feuilles de papier kraft analogue, on le découpe et on le pèse en vue de l'essai.

On prépare un mélange de 65 % de Foral 105 et d'Elvax 260, copolymère éthylène/acétate de vinyle non greffé, de masse moléculaire élevée, et on utilise ce mélange pour lier deux morceaux de papier kraft pour servir de témoin dans les deux exemples ci-dessus. Le tableau XV donne les résultats obtenus.

T A B L E A U X V

Echantillon	Température de rupture des liaisons par arrachement, en étuve °C
25 témoin	65 - 70
exemple 41	90 - 95
exemple 40	115 - 120

EXEMPLE 42 :

On dissout dans du toluène chaud 10 g d'un copolymère de l'éthylène (mode opératoire M). A cette solution chaude, on ajoute 2 ml d'un polyoxyéthylène d'une masse moléculaire d'environ 360 (environ 8 motifs oxyde d'éthylène) et dont la plupart des chaînes sont terminées à une extrémité par un groupe amino primaire (-NH₂) et à l'autre extrémité par un groupe alkyle. Le produit est fourni par la Jefferson Chemical Company sous le nom d'amine 4419-35. La masse moléculaire indiquée par le fabricant est de 360, sur la base d'une teneur en groupes amino primaires de 2,71 milliéquivalents/g.

On maintient la solution obtenue à environ 110°C pendant 5 minutes. On fait évaporer le solvant et on presse le produit solide à l'état fondu pour former une pellicule transparente.

- Le spectre infrarouge de cet échantillon montre
- 5 que pratiquement tous les groupes anhydrides du copolymère de l'éthylène ont réagi avec les extrémités amino des chaînes de polyoxyéthylène.

EXEMPLE 43 :

- On dissout 5 g d'un copolymère de l'éthylène
- 10 (mode opératoire S) dans du toluène chaud. On ajoute à cette solution 1 g du polyoxyéthylène à groupes terminaux amino de l'exemple 42. On fait évaporer le solvant et on presse le produit solide à l'état fondu pour former une pellicule de 250 microns. On essaye la pellicule sur un électromètre Keithly
- 15 N° 610B suivant la norme ASTM D 257, et on trouve que sa résistivité volumique est de 10^9 ohm.cm. Par comparaison, un copolymère éthylène/acétate de vinyle (à 28 % d'acétate de vinyle) non greffé utilisé comme témoin présente une résistivité volumique de $4,4 \times 10^{13}$ ohm.cm. Le copolymère de greffage a
- 20 donc une conductivité 44000 fois plus élevée que celle de la résine non greffée.

EXEMPLE 44 :

- On fait réagir 5 g d'un copolymère de l'éthylène
- (mode opératoire R) avec 2 ml du polyoxyéthylène à groupes
- 25 terminaux amino de l'exemple 42 et suivant le même mode opératoire. On essaye la pellicule solide et on trouve que sa résistivité volumique est de $6,7 \times 10^7$ ohm.cm. Cette résine a donc une conductivité presque 1 million de fois supérieure à celle de la résine non greffée de l'exemple 43.

30 EXEMPLE 45 :

Préparation d'une polypivalolactone contenant des groupes terminaux amino.

- A 51,9 g d'une solution aqueuse d'hydroxyde de tétrabutyl-ammonium à 10 %, on ajoute 3,02 g d'acide p-amino-
- 35 phényl-acétique. On fait évaporer sous vide la solution obtenue, ce qui donne une huile ambrée que l'on sèche sous vide. On obtient un solide vert qui, après lavage par le tétrahydrofurane, donne 4,7 g de cristaux presque incolores de p-aminophényl-acétate de tétrabutyl-ammonium (hygroscopique).

A une solution agitée de 50 g de pivalolactone dans 100 ml de tétrahydrofurane anhydre dans un chaudron à résines de 500 ml, on ajoute une solution de 4,7 g de p-amino-phényl-acétate de tétrabutyl-ammonium dans 10 ml de méthanol.

- 5 Au bout de 5 minutes, il se produit une polymérisation exothermique, accompagnée d'un fort reflux et d'une précipitation de polymère. On recueille le polymère par filtration, on le lave 2 fois avec de l'éthanol dans un mélangeur Waring, et on le sèche à 70°C sous 0,1 mm Hg, ce qui fournit 51,7 g de
- 10 polypivalolactone à groupes terminaux amino, $\eta_{inh} = 0,15$ (solution à 0,5 % dans l'acide trifluoracétique, à 25°C).

Composition : calculée pour $C_{234}H_{380}O_{86}N_2$ (DP 42) :

C 61,1 ; H 8,35 ; N 0,61

trouvée: C 61,3 ; H 8,28 ; N 0,42

15 60,9 8,26 0,41

Calorimétrie différentielle à variation de température continue :
premier chauffage $T_f = 197^\circ\text{C}$, $T_{f2} = 200^\circ\text{C}$.

- 20 Greffage d'éthylène/acrylate de méthyle/hémi-ester éthylrique de l'acide maléique et d'une polypivalolactone à groupes terminaux amino.

- Sur un malaxeur à deux cylindres de 76,2 mm, préchauffé à 225°C, on commence par fondre 24 g d'une polypivalolactone contenant des groupes amino terminaux (de couleur ambrée) et 41 g d'un copolymère obtenu à partir de 54 %
- 25 en poids d'acrylate de méthyle, 4,5 % en poids d'hémi-maléate d'éthyle et 40,5 % en poids d'éthylène. On malaxe les polymères pendant 13 minutes. Au début, on observe un dégagement de vapeurs, qui cesse rapidement. On obtient 60 g d'un polymère ambré, caoutchouteux. On presse une pellicule entre
- 30 une pellicule de Kapton (polyamide de Du Pont) à 215°C, sous 14,06 kg/cm². Etirée à 5,80 cm/mm, la pellicule présente un allongement à la rupture de 360 % (déformation résiduelle à la compression 175 %) et une résistance à la traction de 133,6 kg/cm². Un échantillon étiré (après étirage à froid)
- 35 trois fois à 160 % d'allongement présente une déformation résiduelle à la compression de 15 %. Une fibre filée à 204°C présente un denier de 209, un allongement de 200 % et une ténacité de 0,38 g/denier.

On purifie un échantillon du polymère par broyage dans un malaxeur avec de la glace sèche, puis agitation pendant 1 heure avec 300 ml d'éthanol contenant 300 ml de tétrahydrofurane et 40 ml d'acide chlorhydrique à 10 %.

- 5 Après lavage à l'éthanol dans le mélangeur, on sèche le polymère à 60°C sous 0,1 mm Hg. On presse le polymère purifié sous forme d'une pellicule transparente, jaune, exempte de bulles, à 200°C sous 1054,5 kg/cm². Cette pellicule a un allongement de 400 % (100 % d'allongement élastique) et une
- 10 résistance à la traction de 197,75 kg/cm².

EXEMPLE 46 :

- On fait réagir 10 g d'un copolymère de l'éthylène (comme dans le mode opératoire R) avec 4 ml du polyoxyéthylène à groupes terminaux amino de l'exemple 42 et suivant
- 15 le même mode opératoire.

On mélange 4 g de ce copolymère de greffage à 46 g de polypropylène (Profax 6501 d'Hercules, Inc.) sur un malaxeur à 2 cylindres chauffé électriquement.

- On file le produit solide sous forme de fibre.
- 20 La fibre est rassemblée en un écheveau de 3500 deniers, et on mesure sa résistivité. La résistivité de la fibre est de $4,8 \times 10^9$ ohm.cm à comparer avec la valeur d'environ 10^{17} ohm.cm pour la fibre de polypropylène pur.

EXEMPLE 47 :

- 25 On utilise un procédé radicalaire, tel que celui décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 689 593, pour préparer un polymère du styrène (en utilisant l'amino-éthane-thiol comme agent de transfert de chaîne). La masse moléculaire du polymère est d'environ 3500 (environ
- 30 34 motifs monomères) et environ 90 % des molécules sont terminées par un groupe NH₂ à une extrémité et par un groupe phényle ou un groupe méthyle à l'autre extrémité.

- On mélange 0,5 g du polymère solide décrit ci-dessus, en solution dans du toluène bouillant, avec 2,5 g
- 35 d'un copolymère de l'éthylène (mode opératoire S). On utilise la solution pour couler une pellicule transparente. La transparence de cette pellicule montre qu'il s'est produit un greffage.

EXEMPLE 48 :

On dissout 6 g d'un copolymère semblable à celui du mode opératoire M dans du toluène chaud. On y ajoute 3 g d'un polystyrène de faible masse moléculaire semblable à celui de l'exemple 47. On sèche la pellicule au bain de vapeur, et elle devient transparente en séchant. Les spectres infrarouges montrent que 20 à 25 % de l'anhydride présent dans le copolymère de l'éthylène ont réagi.

EXEMPLE 49 :

On prépare un polyméthacrylate de méthyle de faible masse moléculaire, en utilisant le procédé du brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 689 593 , dans un ballon à fond rond de 250 ml dans lequel on introduit 100 ml de toluène, 75 ml de méthacrylate de méthyle non inhibé, 0,6 g de 2-amino-éthanol et 0,1 g d'azo-dicyclohexane-carbonitrile (Vazo 88). On chauffe ce mélange, en agitant énergiquement, à 110°C pendant 1 heure, ce qui élimine le monomère n'ayant pas réagi et le solvant. La quantité de polymère obtenu correspond à un taux de conversion du méthacrylate de méthyle de 41 %.

On dissout 5 g du copolymère de l'éthylène du mode opératoire S dans du toluène. On y ajoute 1,75 g de polyméthacrylate de méthyle ci-dessus. On chauffe la solution à environ 100°C pendant 10 minutes, on la sèche et on la presse à l'état fondu en une pellicule de 0,25 mm d'épaisseur. La pellicule est claire comme du cristal, résistante, et d'une souplesse modérée. On réalise un échantillon témoin en remplaçant dans le mode opératoire ci-dessus le copolymère de l'éthylène du mode opératoire S par un bipolymère éthylène/acétate de vinyle contenant 28 % d'acétate de vinyle. La pellicule obtenue est légèrement trouble et elle présente une très faible résistance à la déchirure. Cette comparaison montre que le polyméthacrylate de méthyle de faible masse moléculaire de cet exemple n'est pas compatible avec un bipolymère éthylène/acétate de vinyle, et par conséquent que les bonnes propriétés obtenues dans cet exemple indiquent qu'un copolymère de greffage a été obtenu.

EXEMPLE 50 :

On prépare un polyméthacrylate de méthyle de faible masse moléculaire par le même procédé qu'à l'exemple 49. La quantité de 2-amino-éthane-thiol est réduite à 0,4 g et la

température est abaissée à 100°C. L'agent d'amorçage est constitué par 0,1 g d'azo-bis-isobutyronitrile (Vazo 64). La quantité de polymère obtenue correspond à un taux de conversion du méthacrylate de méthyle de 51 %.

- 5 On dissout 5 g du copolymère de l'éthylène du mode opératoire S dans du toluène. On y ajoute une solution toluénique contenant 5,3 g du polyméthacrylate de méthyle ci-dessus. On fait évaporer le solvant et on presse le polymère à 190°C à l'état de pellicule de 0,25 mm. La pellicule est
10 transparente comme du cristal, ce qui montre que le greffage a eu lieu comme ci-dessus.

EXEMPLE 51 :

- On confectionne un mélange sur un malaxeur à deux cylindres chauffé. Ce mélange contient 90 % de chlorure
15 de polyvinyle et 10 % du copolymère de greffage de l'exemple 50. Le chlorure de polyvinyle utilisé contient 2 % de thermolite 31 comme stabilisant. On moule le mélange en plaques de 3,17 mm d'épaisseur en vue de l'essai. Ces plaques sont transparentes. La résistance au choc Izod est de 5,4 kg.cm/cm d'entaille.
20 La température de déformation à chaud selon la norme ASTM D-648 (sous 18,6 kg/cm²) est de 68°C.

EXEMPLE 52 :

- On prépare un polyméthacrylate de méthyle de faible masse moléculaire par le même procédé qu'à l'exemple 49.
25 La quantité de méthacrylate de méthyle est de 47 g, celle de 2-amino-éthane-thiol est de 0,5 g, et on utilise comme catalyseur 0,05 g d'azo-bis-isobutyronitrile (Vazo 64). On chauffe le mélange à 100°C pendant 1 heure. La quantité de polymère obtenue correspond à un taux de conversion du méthacrylate
30 de méthyle de 36 %. La masse moléculaire moyenne en nombre du polymère, mesurée par osmométrie-tonométrie, est d'environ 7000. Ceci représente un degré de polymérisation moyen d'environ 70.

EXEMPLE 53 :

- 35 On prépare un polymère de greffage comme à l'exemple 49, à partir de 2 g du polymère de l'exemple 52 et de 2 g du polymère du mode opératoire V. Le produit obtenu peut être coulé en solution, sous forme d'une pellicule claire et souple, ce qui montre que le greffage s'est produit.

EXEMPLE 54 :

On prépare un mélange sur un malaxeur à 2 cylindres. Ce mélange contient 85 % de chlorure de polyvinyle et 15 % du copolymère de greffage de l'exemple 53. La résistance au choc Izod est de 13 kg.cm/cm d'entaille. A l'essai de choc à hauteur variable, on obtient une valeur de 122 kg.cm/mm d'épaisseur (feuille de 0,76 mm).

EXEMPLE 55 :

On prépare un polymère de faible masse molaire comme à l'exemple 49, à partir de 0,4 g de 2-amino-éthane-thiol et de 0,04 g de Vazo 64. La quantité de polymère obtenue correspond à un taux de conversion du méthacrylate de méthyle de 33 %. La masse moléculaire moyenne en nombre mesurée par osmométrie-tonométrie, est de 5500.

EXEMPLE 56 :

On prépare un copolymère de greffage comme à l'exemple 49, à partir de 2,4 g du polymère de l'exemple 55 et de 3,7 g d'un polymère contenant 32 % d'acétate de vinyle et 2,6 % d'anhydride maléique. La pellicule est claire et caoutchouteuse. Le spectre infrarouge montre que pratiquement tous les groupes anhydrides ont réagi.

EXEMPLE 57 :

On mélange comme à l'exemple 51 85 % de chlorure de polyvinyle et 15 % du polymère de l'exemple 56. Le module de flexion de ce mélange est de 23.902 kg/cm². La résistance au choc Izod est de 12 kg.cm/cm d'entaille ; l'essai de choc à hauteur variable donne une valeur de 122 kg.cm/mm et la température de déformation thermique est de 69°C.

EXEMPLE 58 :

On dissout dans du toluène 5 g d'un copolymère de l'éthylène contenant de l'anhydride maléique (mode opératoire Q). On ajoute à cette solution 2 g d'un polyoxypropylène dont pratiquement toutes les chaînes portent à une de leurs extrémités un groupe alkyle à 3 atomes de carbone et à l'autre extrémité un groupe amino primaire (fourni par la Jefferson Chemical Company sous le nom de Jeffamine 4419-69; masse moléculaire d'environ 600). On élimine le solvant par

chauffage sur un bain de vapeur. Une pellicule de ce produit, coulée à partir d'une solution, est claire, ce qui indique qu'il s'est bien produit un greffage.

EXEMPLE 59 :

- 5 On dissout 1 g du copolymère de l'éthylène préparé suivant le mode opératoire S dans de l'hexaméthyl-phosphoramide chaud ; on dissout également, dans de l'hexaméthyl-phosphoramide chaud, 0,5 g d'un polycaprolactame de faible masse moléculaire préparé suivant le mode opératoire GG.
- 10 On mélange les deux solutions et on les conserve chaudes pendant environ 5 minutes. On précipite le polymère dans du pentane, on le filtre, on le lave avec du pentane et on le sèche. La pellicule pressée à partir de ce polymère fondu est claire. Le spectre infrarouge montre qu'environ 50 % des groupes
- 15 anhydrides du copolymère de l'éthylène ont réagi.

- On redissout 1 g du copolymère semi-greffé ci-dessus dans de l'hexaméthyl-phosphoramide chaud. On ajoute à cette solution 0,5 g du polyoxyéthylène à chaîne courte de l'exemple 42. Le mélange est ici encore conservé chaud pendant
- 20 environ 5 minutes, puis on le fait précipiter, et on filtre, lave et sèche le précipité. Le spectre infrarouge montre que tout l'anhydride a réagi (absence de la bande infrarouge à 5,4 microns).

- Dans cet exemple, on a préparé un copolymère
- 25 de greffage dans lequel la chaîne principale est un copolymère éthylène/acétate de vinyle/anhydride maléique, et qui comporte deux types de chaînes latérales ; des chaînes de polyamides et des chaînes de motifs polyoxyéthylène.

EXEMPLE 60 :

- 30 On utilise du toluène chaud comme milieu réactionnel où l'on greffe une chaîne courte de motifs polyméthacrylate de méthyle semblable au produit de l'exemple 49 sur le copolymère de l'éthylène du mode opératoire S. On presse l'échantillon séché à l'état de pellicule transparente. Le
- 35 spectre infrarouge montre qu'environ 10 % des groupes anhydrides ont réagi.

On redissout dans du toluène 0,75 g de ce copolymère de greffage, et on y ajoute 0,25 g du polyoxyéthylène à chaîne courte de l'exemple 42. On conserve cette

solution chaude pendant 5 minutes, puis on la sèche. La pellicule pressée est transparente, et le spectre infrarouge montre que l'anhydride a complètement réagi.

Dans cet exemple, on a préparé un copolymère greffé dans lequel la chaîne principale est un copolymère éthylène/acétate de vinyle/anhydride maléique comportant deux types de chaînes latérales, dont les unes sont des chaînes de polyméthacrylate de méthyle et les autres des chaînes de polyoxyéthylène.

10 EXEMPLE 61 :

D'une manière semblable au mode opératoire de l'exemple 60, on greffe 0,5 g d'un polystyrène à chaîne courte semblable à celui décrit à l'exemple 47 sur 1 g du copolymère de l'éthylène du mode opératoire S. Sur 0,75 g de ce copolymère partiellement greffé, on greffe 0,25 g du polyoxyéthylène de l'exemple 42.

Dans cet exemple, on a préparé un copolymère de greffage dans lequel la chaîne principale est un copolymère éthylène/acétate de vinyle/anhydride maléique, dont certaines des chaînes latérales sont des chaînes de polystyrène et d'autres des chaînes de polyoxyéthylène.

EXEMPLE 62 :

D'une manière semblable au mode opératoire de l'exemple 60, on fait réagir 2 g de la résine de polyméthacrylate de méthyle de l'exemple 49 avec 1 g du copolymère de l'éthylène du mode opératoire S. Le spectre infrarouge de ce copolymère montre qu'environ 40 % de l'anhydride a réagi. Sur 1,5 g de ce copolymère partiellement greffé, on greffe 1 g de la résine de polystyrène à chaîne courte décrite à l'exemple 47. La pellicule pressée à partir de ce copolymère greffé est claire. Le spectre infrarouge montre qu'environ 90 % des emplacements de greffage anhydrides ont réagi.

Dans cet exemple, on a préparé un copolymère greffé dans lequel environ 50 % du nombre total de chaînes latérales sont des chaînes de polyméthacrylate de méthyle et environ 50 % du nombre total des chaînes latérales sont des chaînes de polystyrène.

EXEMPLE 63 :

On prépare par synthèse un copolymère de l'éthylène dont l'analyse montre qu'il contient 23 % d'acétate de vinyle et 9 % de maléate acide de méthyle (hémi-ester méthylique de l'acide maléique).

On prépare une solution toluénique de 1,5 g de ce copolymère et 1 g d'un polyoxyéthylène à groupes terminaux amino d'une masse moléculaire d'environ 1000, semblable au polyoxyéthylène de l'exemple 42. On chauffe cette solution pendant environ 15 minutes, puis on la chauffe au bain-marie bouillant pour éliminer le solvant. Le spectre infrarouge montre qu'un greffage s'est produit.

EXEMPLE 64 :

On part de 2 g d'un copolymère du styrène contenant 17 % en poids d'anhydride maléique copolymérisé fourni par Monsanto (Lyntron 820) qu'on fait réagir en solution dans le toluène-tétrahydrofurane (90/10) avec 3,6 g du polyoxyéthylène à groupes amino terminaux (masse moléculaire 1000) de l'exemple 63. Le mélange séché est parfaitement clair, ce qui indique qu'un greffage s'est produit.

EXEMPLE 65 :

On fait réagir en solution 2 g du copolymère styrène-anhydride maléique de l'exemple 64 comme il est décrit dans cet exemple, avec 2,2 g du polyoxypropylène à groupes terminaux amino (masse moléculaire 600) de l'exemple 60. Le mélange séché est parfaitement transparent, ce qui indique qu'un greffage s'est produit.

EXEMPLE 66 :

On fait réagir en solution 1 g du copolymère styrène/anhydride maléique de l'exemple 64, le solvant étant l'hexaméthyl-phosphoramide, avec un oligomère du polycaprolactame à groupes amino terminaux de masse moléculaire 1140 (mode opératoire DD). Le polymère obtenu donne une pellicule transparente, ce qui indique qu'un greffage s'est produit.

Copolymère de greffage (éthylène/anhydride maléique)/
caprolactame.

A. Mode opératoire en solution

EXEMPLE 67 :

- 5 On mélange une solution de 10 g de copolymère éthylène/anhydride maléique (E/MAnh) 95,8/4,2 (indice de fluidité au fondu = 15) dans 125 ml de toluène et 25 ml d'hexaméthyl-phosphoramide (HMP) avec une solution de 3,7 g d'oligomère caprolactame (CL)/hexylamine (HA) (DP = 7 ;
- 10 tableau VIII, mode opératoire FFF) dans 100 ml de HMP sec à 105°C, on agite le mélange et on le chauffe à 100-110°C pendant 1 heure. On refroidit alors partiellement le mélange réactionnel, on précipite le polymère obtenu et on l'isole en ajoutant successivement deux portions de 15 ml de méthanol.
- 15 On refroidit le mélange à la température ambiante et on le dilue par 300 ml de méthanol pour faire précipiter le copolymère de greffage. On isole le polymère par filtration puis on le lave successivement dans un mélangeur deux fois avec du méthanol, deux fois avec de l'eau, puis deux fois avec du
- 20 méthanol. Le produit obtenu séché sous vide (11,2 g) présente des pics endothermiques de fusion en CD à 106° (pic oléfine) et 187° (pic amide). On le moule à l'état d'une pellicule de 0,13 mm d'épaisseur, qui est claire, transparente et souple, ce qui indique qu'il s'est formé un copolymère de
- 25 greffage (E/MAnh)/CL. La pellicule a une résistance à la traction (T) de 143 kg/cm², un allongement (E) de 280 % et un module (M) de 1930 kg/cm², et les barreaux moulés présentent un module de flexion (FM), en kg/cm², de 2600 à 25°, 1270 à 60° et 548 à 100°. Le dosage de l'azote donne une
- 30 teneur en CL/HA de 21 % en poids.
- On répète le mode opératoire ci-dessus avec 10 g du copolymère E/MAnh 95,8/4,2 (indice de fluidité à l'état fondu = 15) et 7,3 g de l'oligomère CL/HA (DP = 15) du tableau VIII, mode opératoire BBB. L'analyse du copolymère
- 35 de greffage (E/MAnh)/CL obtenue montre qu'il contient 40 % de CL/HA, qu'il a des pics endothermiques de fusion en CD à 106° et 207° ; il présente, sous forme de pellicule de 0,13 mm d'épaisseur, une résistance à la traction T = 178 kg/cm², un allongement E = 87 % et un module M = 4060 kg/cm², et

les barreaux moulés donnent des valeurs du module de flexion, en kg/cm^2 , de 6190 à 25°, 2390 à 60° et 1400 à 100°C.

B. Procédé au malaxeur à cylindres
(réaction à l'état fondu)

5 EXEMPLE 68 :

- On malaxe sous un courant d'azote, sur un malaxeur à 2 cylindres de 76,2 mm chauffé électriquement à 205°, un échantillon de copolymère E/MAnh 95,8/4,2 (indice de fluidité à l'état fondu = 15) jusqu'à ce que le copolymère ait fondu. On répand dans le polymère fondu de l'oligomère CL/HA finement divisé (9,7 g ; DP = 10 ; préparé comme indiqué au tableau VIII, mode opératoire DDD) et on continue le malaxage pendant environ 6 minutes. On retire alors du malaxeur le produit malaxé (48 g) et on le refroidit.
- 10
- 15 On trouve par analyse une teneur en CL/HA de 19 % en poids. Ce produit forme à 240-260° des pellicules de 0,13 mm d'épaisseur qui sont claires, transparentes, pliables et plissables, et dans lesquelles la spectroscopie infrarouge révèle la présence d'une structure amide et anhydride. Les
- 20
- essais effectués sur les pellicules donnent une résistance à la traction de 135 kg/cm^2 , un allongement de 306 % et un module de 2180 kg/cm^2 .

- On répète le mode opératoire ci-dessus avec le même copolymère E/MAnh, divers oligomères CL/HA et des
- 25
- températures de malaxage différentes. Tous les produits donnent des pellicules claires, transparentes, indiquant la formation d'un copolymère de greffage (E/MAnh)/(CL/HA). Le tableau XVI donne les résultats obtenus.

(voir tableau XVI page suivante)

TABLEAU XVI

Copolymères de greffage (éthylène/anhydride maléique)/caprolactame malaxés

Exem- ple 68	E/MAnh (g)	Oligomère CL/HA		Copolymère de greffage							
		(I-Ex.) (a)	(g)	(DP)	Temp. (°C)	CL/HA (%) (b)	T kg/cm ²	E %	M ² kg/cm ²	PM kg/cm ² à 25°C	Pics de CD (°C)
A	40,0	AAA	8,0	7	190	16(17)	-	-	-	2250	107, 108
B(c)	30,0	AAA	11,1	7	210-215	25(27)	146	230	2240	2460	108, 185
C	30,0	BBB	22,0	15	220-225	40(42)	173	73	4290	4430	109, 207
D(c)	30,0	-	29,1	20	225-230	(49)	214	116	4150	5690	-
E(c)	30,0	-	29,1	20	240	(49)	190	75	4400	6260	-
F(c)	30,0	-	9,8	5,8	190-200	(25)	155	360	2080	2390	-

(a) Du tableau VIII.

(b) Sur la base du % de N dans le produit malaxé. Les valeurs entre parenthèses sont calculées à partir des quantités introduites.

(c) Le polymère de base et l'oligomère ont été prémélangés avant d'être placés sur le malaxeur.

C. Procédé par extrusion (réaction à l'état fondu)

EXEMPLE 69 :

- On fait passer dans une extrudeuse de
- 5 mélange à double vis à 225° un mélange 65/35 de copolymère E/Manh 93,8/6,2 (indice de fluidité au fondu = 5,1) et d'oligomère CL/HA (DP = 7 ; tableau VIII, mode opératoire AAA), la durée de passage étant d'environ 4 minutes. L'extrudat est une masse fondue claire, ce qui
- 10 indique que la réaction de greffage s'est effectuée de façon satisfaisante en un seul passage. Le produit présente un module de flexion de 2030 kg/cm². Les valeurs de module de torsion (en dynes/cm² x 10⁻⁹) pour diverses températures sont les suivantes : 12,4 à -180° ; 8,0 à -100° ; 5,1 à
- 15 -50° ; 2,3 à 0° ; 1,37 à 20° ; 0,61 à 50° ; 0,16 à 100° ; 0,08 à 150°.

On utilise le procédé ci-dessus pour préparer d'autres copolymères de greffage (E/Manh)/CL (tableau XVII).

(voir tableau XVII page suivante)

TABLEAU XVII

Copolymères de greffage (éthylène/anhydride maléique)/caprolactame extrudés

Exem- ple 69	E/Manh		Oligomère	CL/HA	Module de flexion (kg/cm ²)	Module de torsion, dynes/cm ² x 10 ⁻⁹						
	Indice de fluidi- té au fondu	(a) E/Manh (%)	Proc. (DP)	(b) (%)		-180 °C	-100 °C	-50 °C	0 °C	20 °C	50 °C	100 °C
A	126	9,8	AAA	7	46	2810	12,0	8,1	6,0	3,0	2,1	0,88
B	5,7	5,9	-	18	56	-	15,5	9,5	7,4	5,0	4,0	2,8
C	136	9,4	-	18	66	-	16,0	9,1	7,1	5,0	4,0	2,6
											0,72	0,38

(a) % de Manh dans le copolymère E/Manh de substrat.

(b) % de réactif dans le mélange d'extrusion

EXEMPLE 70 :

Copolymère de greffage (éthylène/maléate d'éthyle)/caprolactame.

- On malaxe un mélange de 18 g de copolymère
- 5 éthylène/ester mono-éthylrique de l'acide maléique (E/MAME) et de 5,1 g d'oligomère CL/HA (DP = 6,7) sur un malaxeur à deux cylindres comme à l'exemple 68. Le copolymère de greffage (E/MAME)/CL obtenu peut être laminé dans un malaxeur froid pour former une feuille souple. L'analyse montre que sa
- 10 teneur en CL/HA est de 22 %. Les valeurs de module de torsion ($\text{dynes/cm}^2 \times 10^{-9}$) à diverses températures sont les suivantes : 11,9 à -180° ; 9,4 à -100° ; 8,2 à -50° ; 5,2 à 0° ; 3,8 à 20° ; 2,6 à 50° ; 0,90 à 100° ; 0,14 à 150° .

EXEMPLE 71 :

- 15 Copolymère de greffage (éthylène/itaconate de butyle)/caprolactame.

- En suivant d'une façon générale le procédé en solution de l'exemple 67, on dissout 7 g de copolymère éthylène/ester monobutylique de l'acide itaconique (E/BuIt)
- 20 88,3/11,7 dans 100 ml de toluène à $110-115^\circ$, on ajoute 25 ml de HMP, puis une solution de 3,7 g d'oligomère CL/HA (DP = 6,7) dans 75 ml de HMP, en une seule fois, en agitant énergiquement. On poursuit l'agitation et le chauffage pendant 1,25 heure, puis on fait précipiter le copolymère de greffage et on l'isole
- 25 par addition de 400 ml de méthanol. L'analyse montre que le produit obtenu (8,2 g) contient 23 % en poids de CL/HA. Des pellicules pressées à $235-240^\circ\text{C}$ sont claires, transparentes et souples.

- 30 Copolymère de greffage (éthylène/anhydride maléique)/lauro lactame.

EXEMPLE 72 :

En suivant le procédé en solution de l'exemple 67, on prépare une série de copolymères de greffage (E/MAnh)/LL (tableau XVIII).

T A B L E A U XVIII

Copolymères de greffage (E/Manh)/LL

Exem- ple 72	Polymère de base			Oligomère LL/HA			Copolymère de greffage			
	Manh (%)	Indice de fluidité au fondu	(g)	(Proc.)	(DP)	(g)	Rende- ment (g)	LL/HA (%)	P _f (°C)	FM (kg/cm ²)
A	9,8	174	7,0	MMM	6,5	9,6	14,8	-	160	-
B	6,2	5	10,0	MMM	6,5	8,7	17,1	-	160	-
C	4,2	15	10,0	NNN	7,2	6,54	14,9	39	163-5	-
D	3,0	40	10,0	NNN	7,2	4,55	13,0	31	-	-
E	3,0	40	10,0	-	6,4	2,5	10,7	18	160	2900
F	3,0	40	10,0	-	6,4	1,5	10,2	14	159	3070

EXEMPLE 73 :

On prépare un copolymère tronc éthylène/
anhydride maléique contenant 86,5 % en poids d'éthylène et
13,5 % en poids d'anhydride maléique. Le copolymère est pompé
5 au moyen d'une extrudeuse à travers un tube chauffé à environ
500°C pour réduire sa masse moléculaire. La viscosité au fondu
est de 600 centipoises à 140°C. La longueur moyenne de chaînes
est d'environ 300 atomes de carbone.

On fait réagir 1 g du copolymère tronc avec 2 g
10 de l'oligomère caprolactame/lauro lactame à groupes amino
terminaux du mode opératoire 00 dans l'hexaméthyl-phosphoramide
chaud. On maintient la solution chaude pendant environ 5 mi-
nutes, puis on la verse dans du pentane froid énergiquement
agitée pour précipiter le polymère, qu'on filtre et lave en-
15 suite avec de l'acétone pour éliminer le solvant en excès et
qu'on sèche.

Le copolymère tronc du copolymère de greffage
a en moyenne environ 3 emplacements amino-réactifs par chaîne
seulement. La longueur de chaîne du polymère de chaîne latérale
20 est en moyenne d'environ 2/3 de la longueur du copolymère tronc.
En moyenne, trois polymères de chaînes latérales sont fixés sur
le copolymère tronc.

La préparation de copolymères de greffage dans
lesquels le copolymère tronc est un copolymère cristallin de
25 l'éthylène et d'un comonomère à emplacements réactifs avec
les amines et les chaînes latérales sont soit des chaînes poly-
caprolactames, soit des chaînes polylauro lactames, est illustrée
dans les exemples ci-après. Tous ces copolymères de greffage
ont deux points de fusion.

30 EXEMPLE 74 :

On fait réagir du caprolactame (50 g) avec
de la n-hexylamine (10 g) dans un tube à agitation à 250°C
pour former un oligomère ayant un degré de polymérisation
moyen (DP) de 7. On mélange cet oligomère avec un copolymère
35 de l'éthylène contenant 4,2 % d'anhydride maléique et ayant un
indice de fluidité au fondu d'environ 5 sur un malaxeur à
cylindres à 225°C sous une couverture d'azote. Le mélange
contient 16 % de polyamide. Après 2 minutes de mélange, la
masse fondue devient transparente et le produit est moulé en

pellicules ou barreaux transparents qui présentent des points de fusion en ATD de 107 et 178°C.

EXEMPLE 75 :

On répète l'exemple 74, excepté qu'on utilise
5 40 % d'un oligomère du caprolactame ayant un degré de polymérisation moyen de 15. Il faut environ 4 minutes sur le malaxeur à cylindres pour produire une masse fondue transparente. Le produit présente des points de fusion en ATD de 107 et 207°C.

On mélange 5 parties du copolymère de greffage
10 de cet exemple avec 80 parties de polycaprolactame (Plaskin 8200) et 20 parties de polyéthylène haute densité (Alathon 7050) dans une extrudeuse bivis. On moule le mélange par injection, ce qui donne des échantillons ayant les propriétés suivantes : module de flexion 20.180 kg/cm², limite élastique 572 kg/cm²,
15 résistance à la limite 638 kg/cm², allongement à la limite 250 %, résistance au choc Izod sur barreau entaillé 7621 g.cm/cm. En examinant au microscope électronique à balayage une surface obtenue en cassant un échantillon dans de l'azote liquide, on constate que le polyéthylène est dispersé dans des zones
20 de 0,3 à 0,5 micron de diamètre. L'adhérence entre le polyamide et le polyéthylène est bonne.

EXEMPLE 76 :

On répète l'exemple 74, sauf qu'on utilise
25 % d'oligomère du caprolactame ayant un degré moyen de polymérisation de 5,8. Le copolymère de greffage a des points de fusion en ATD de 106 et 177°C.

EXEMPLE 77 :

On fait réagir, en un seul passage à travers une extrudeuse à double-vis à 225°C, 35 % d'un oligomère préparé à partir de caprolactame et de n-hexylamine ayant un degré de polymérisation de 7 avec un copolymère de l'éthylène contenant 6,2 % d'anhydride maléique ayant un indice de fluidité au fondu de 5,1. Le copolymère de greffage est transparent et a un module de flexion de 2032 kg/cm². Les points de fusion
35 en ATD sont de 97 et 182°C.

On prépare un mélange à partir de 75 parties de polyamide 66 (Zytel 101), 25 parties d'Alathon 7050 et 2 parties du copolymère greffé de cet exemple. Le mélange fondu présente les propriétés suivantes : module de flexion
40 25.240 kg/cm², limite élastique 526 kg/cm², résistance à la

limite de traction 443 kg/cm^2 , allongement à la limite 200 %, résistance au choc Izod sur barreau entaillé 6532 g.cm/cm .

Le diamètre des zones de polyéthylène est de 0,2 à 0,5 micron, et l'adhérence entre le polyamide et le polyéthylène est

5 bonne.

EXEMPLE 78 :

On répète l'exemple 77, sauf que la teneur en polyamide est de 46 % et que le copolymère de l'éthylène contient 9,8 % d'anhydride maléique et a un indice de fluidité au fondu de 126. Le copolymère de greffage a un module de flexion de 2812 kg/cm^2 , une limite élastique de 170 kg/cm^2 , une résistance à la limite de traction de 172 kg/cm^2 et un allongement à la rupture de 120 %. Les points de fusion, déterminés par ATD, sont de 104 et 178°C .

15 EXEMPLE 79 :

On fait réagir un copolymère de l'éthylène contenant 5,7 % d'anhydride maléique ayant un indice de fluidité au fondu de 4,4 avec 33 % d'un oligomère préparé à partir de caprolactame et de n-hexylamine ayant un degré de polymérisation moyen de 6,7 dans une extrudeuse bivis à 225°C pour former un copolymère de greffage. Une pellicule moulée par compression de 0,35 mm d'épaisseur a un module de 2039 kg/cm^2 , une résistance à la traction de 253 kg/cm^2 et un allongement de 50,5 %. On étire biaxialement la pellicule à 104°C , de 2 fois dans chaque direction, pour former une pellicule de 0,09 mm d'épaisseur, qui a un module de 7101 kg/cm^2 , une résistance à la traction de 809 kg/cm^2 et un allongement de 59 %. Lorsque la pellicule étirée biaxialement est chauffée à $101-120^\circ\text{C}$, elle rétrécit et sa surface est réduite de 31 à 38 %. Les points de fusion déterminés par ATD sont de 100 et 184°C .

30 EXEMPLE 80 :

On fait réagir un copolymère de l'éthylène contenant 9,0 % en poids de maléate mono-éthylrique avec 22 % d'un oligomère préparé à partir de caprolactame et de n-hexylamine ayant un degré de polymérisation moyen de 6,7 sur un malaxeur à cylindres à 225°C . Il se forme un copolymère de greffage transparent. Les points de fusion déterminés par ATD sont de 113 et 180°C .

EXEMPLE 81 :

On fait réagir un copolymère de l'éthylène contenant 5,2 % en poids d'anhydride maléique, ayant un indice de fluidité au fondu de 105, avec 40 % d'un oligomère préparé à partir de lauro lactame et de n-hexylamine ayant un degré de polymérisation moyen de 5,9 sur un malaxeur à cylindres à 175°C pour former un copolymère de greffage qui a un module de flexion de 7874 kg/cm² à 23°, de 5238 kg/cm² à 60°C et de 2742 kg/cm² à 100°C. Entaillés avec une lame de rasoir, pliés à angle aigu et plongés dans une solution aqueuse à 50 % en poids de chlorure de zinc à la température ambiante, 4 barreaux de 3,2 mm d'épaisseur, ont résisté 34 jours avant de se fissurer (norme ASTM D-1693-70 modifiée). Trois des barreaux ont résisté 42 jours et un des barreaux plus de 68 jours avant de se fissurer. Les points de fusion déterminés par ATD sont de 98 et 160°C. Ce copolymère de greffage est utilisable pour fabriquer des tubes souples.

EXEMPLE 82 :

On fait réagir dans une extrudeuse un copolymère de l'éthylène contenant 4,5 % d'anhydride maléique, ayant un indice de fluidité au fondu de 180, avec 25 % d'un oligomère ayant un degré moyen de polymérisation de 6,35 préparé à partir de lauro lactame et de n-hexylamine. Le copolymère de greffage a un module de flexion de 3719 kg/cm², une résistance à la traction de 162 kg/cm² et un allongement à la rupture de 90 %. La température de fragilité, déterminée par la méthode ASTM D746-73, est inférieure à -76°C. Les points de fusion déterminés par ATD sont de 105 et 155°C. Ce copolymère greffé est utilisable pour la fabrication de tubes souples.

EXEMPLE 83 :

On fait réagir un copolymère de l'éthylène contenant 10,4 % d'anhydride maléique, ayant un indice de fluidité au fondu de 92, avec 40 % d'un oligomère du caprolactame ayant un degré de polymérisation moyen de 7 qui a été préparé en l'absence de toute amine et contient à la fois des groupes terminaux carboxyles et amino. La réaction est effectuée sur un malaxeur à cylindres à 225°C et la masse fondue devient claire et transparente en 60 secondes. Le copolymère de greffage a des points de fusion, déterminés par ATD, de 95 et 195°C.

EXEMPLE 84 :

On répète l'exemple 83, sauf que l'oligomère est préparé à partir de caprolactame et de n-butylamine et a un degré de polymérisation moyen de 6,5. Sur un malaxeur à cylindres à 225°C, il devient clair en 35 secondes. Le copolymère de greffage a des points de fusion, déterminés par ATD, de 80 et 190°C.

EXEMPLE 85 :

On répète l'exemple 83, sauf que l'oligomère est préparé à partir de caprolactame et de n-octadécylamine et a un degré moyen de polymérisation de 6. La masse fondue devient claire au bout de 35 secondes sur un malaxeur à cylindres à 225°C et le copolymère de greffage a des points de fusion, déterminés par ATD, de 99 et 193°C.

EXEMPLE 86 :

On fait réagir dans une extrudeuse un copolymère de l'éthylène contenant 19 % de maléate mono-éthylique et ayant un indice de fluidité à l'état fondu de 180, avec 35 % d'un oligomère ayant un degré moyen de polymérisation de 7,7 préparé à partir de caprolactame et de n-hexylamine. Le copolymère de greffage a des points de fusion, déterminés par ATD, de 87 et 192°C, un module de flexion de 3902 kg/cm², une résistance à la traction de 224 kg/cm² et un allongement à la rupture de 170 %.

EXEMPLE 87 :

On répète l'exemple 86, excepté que le copolymère de l'éthylène contient 29 % d'itaconate monobutylique et a un indice de fluidité au fondu de 290. Le copolymère de greffage a des points de fusion, déterminés par ATD, de 99, 186 et 210°C, un module de flexion de 3269 kg/cm², une résistance à la traction de 163 kg/cm² et un allongement à la rupture de 190 %.

EXEMPLE 88 :

On fait réagir dans une extrudeuse un copolymère de l'éthylène contenant 17 % de maléate mono-éthylique, ayant un indice de fluidité au fondu de 92, avec 25 % d'un oligomère ayant un degré moyen de polymérisation de 5,34, préparé à partir de lauro lactame et de n-hexylamine. Le copolymère de greffage a des points de fusion, déterminés par ATD, de 100 et 150°C,

un module de flexion de 2615 kg/cm^2 , une résistance à la traction de 256 kg/cm^2 et un allongement à la rupture de 230 %. Ce copolymère de greffage est utilisable pour la fabrication de tubes souples.

REVENDEICATIONS

- 1.- Procédé de préparation de copolymères de greffage thermoplastiques, caractérisé en ce qu'on chauffe pendant environ 15 secondes à 60 minutes, en mélangeant,
- 5 (1) un copolymère tronc formé d'au moins deux monomères, dont l'un au moins fournit des emplacements réactifs avec des amines, choisis parmi un groupe anhydride, deux groupes carboxyliques vicinaux et un groupe carboxylique adjacent à un groupe alcoxycarbonyle dont la partie alcoxy peut avoir
- 10 jusqu'à 20 atomes de carbone, et au moins l'un de ces monomères n'a pas d'emplacements réactifs avec des amines, avec (2) un ou plusieurs polymères de chaînes latérales contenant dans la chaîne un groupe amino primaire ou secondaire, le reste de ce polymère de chaîne latérale ne réagissant pratiquement pas avec les emplacements réactifs du polymère tronc.
- 15 2.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le copolymère tronc est un élastomère.
- 3.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le copolymère tronc est cristallisé.
- 20 4.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on opère à l'état fondu.
- 5.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on opère en solution.
- 6.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère des chaînes latérales est un polymère ou un copolymère d'un ou plusieurs lactames en C_3 à C_{12} , un polymère ou un copolymère d'un ou plusieurs oxydes organiques en C_2 à C_{16} , une polylactone, un polystyrène, un polystyrène substitué, un copolymère du styrène et d'un styrène
- 25 substitué, un polyacrylate, un polyméthacrylate ou un copolymère d'un acrylate et d'un méthacrylate.
- 30 7.- Copolymère de greffage thermoplastique caractérisé en ce qu'il comprend un copolymère tronc dérivant d'au moins deux monomères dont l'un au moins fournit des emplacements réactifs avec des amines, choisis parmi un groupe anhydride, deux groupes carboxyliques vicinaux et un groupe carboxylique adjacent à un groupe alcoxycarbonyle dont la partie alcoxy peut avoir jusqu'à 20 atomes de carbone, et au moins l'un de ces monomères ne fournissant pas d'emplace-

ments réactifs avec des amines, ce copolymère tronc portant des chaînes latérales polymères courtes formées de 5 à 60 motifs, fixées par des liaisons amides ou imides et provenant de polymères à chaîne courte contenant un groupe amino primaire ou secondaire, mais étant pratiquement sans autres groupes pouvant réagir avec les emplacements réactifs avec des amines, ces liaisons imides ou amides étant formées par réaction de ces groupes amino primaires ou secondaires avec les emplacements du copolymère tronc réactifs avec des amines.

10 8.- Copolymère suivant la revendication 7, caractérisé en ce que les chaînes latérales sont des chaînes de polyamides et en ce que le copolymère tronc et le copolymère de greffage final sont tous deux des élastomères.

15 9.- Copolymère suivant la revendication 7, caractérisé en ce que le polymère des chaînes latérales est un polymère ou un copolymère d'un ou plusieurs lactames en C_3 à C_{12} , un polymère ou un copolymère d'un ou plusieurs oxydes organiques en C_2 à C_{16} , une polylactone, un polystyrène, un polystyrène substitué, un copolymère de styrène et de
20 styrène substitué, un polyacrylate, un polyméthacrylate, ou un copolymère d'un acrylate et d'un méthacrylate.

10.- Copolymère suivant la revendication 7, caractérisé en ce que le polymère des chaînes latérales est au moins un des polymères suivants : le polycaprolactame, le
25 polylauro lactame et un copolymère du caprolactame et du lauro lactame.

11.- Copolymère suivant la revendication 7, caractérisé en ce que le polymère de chaînes latérales est un polymère de l'oxyde d'éthylène ou de l'oxyde de propylène.

30 12.- Copolymère suivant la revendication 7, caractérisé en ce que le copolymère tronc et le copolymère de greffage final sont tous deux cristallisés.

13.- Copolymère suivant la revendication 7, caractérisé en ce que le copolymère tronc est un copolymère
35 de l'éthylène, d'une α -oléfine, d'un diène monoréactif et de l'anhydride maléique.

14.- Copolymère suivant la revendication 13, caractérisé en ce que l' α -oléfine est le propylène et en ce que le diène est l'hexadiène-1,4.

- 15.- Copolymère de greffage plastique comprenant un copolymère tronc dérivant de 70 à 99 % en poids d'éthylène et d'un comonomère fournissant des emplacements réactifs avec des amines, choisis parmi un groupe anhydride, 5 deux groupes carboxyliques vicinaux et un groupe carboxylique adjacent à un groupe alcoxycarbonyle dont la partie alcoxy peut avoir jusqu'à 20 atomes de carbone, ce copolymère tronc portant des chaînes latérales de polycaprolactame ou de polylauro lactame fixées par des liaisons amides ou imides, qui 10 ont un degré de polymérisation moyen de 5 à 30 et qui sont terminées par des groupes N-alkylamides dont le radical alkyle est en C₁ à C₁₈, la teneur en polyamides de ces copolymères de greffage étant de 15 à 50 % en poids, ce copolymère de greffage présentant à l'analyse thermique différentielle 15 deux points de fusion, l'un à 85-115°C et l'autre à au moins 165°C lorsqu'il y a des chaînes latérales de polycaprolactame, et à au moins 150°C lorsqu'il y a des chaînes latérales de polylauro lactame.

- 16.- Copolymère de greffage suivant la revendication 15, caractérisé en ce que le degré de polymérisation 20 des chaînes latérales de polyamides est de 6 à 10.